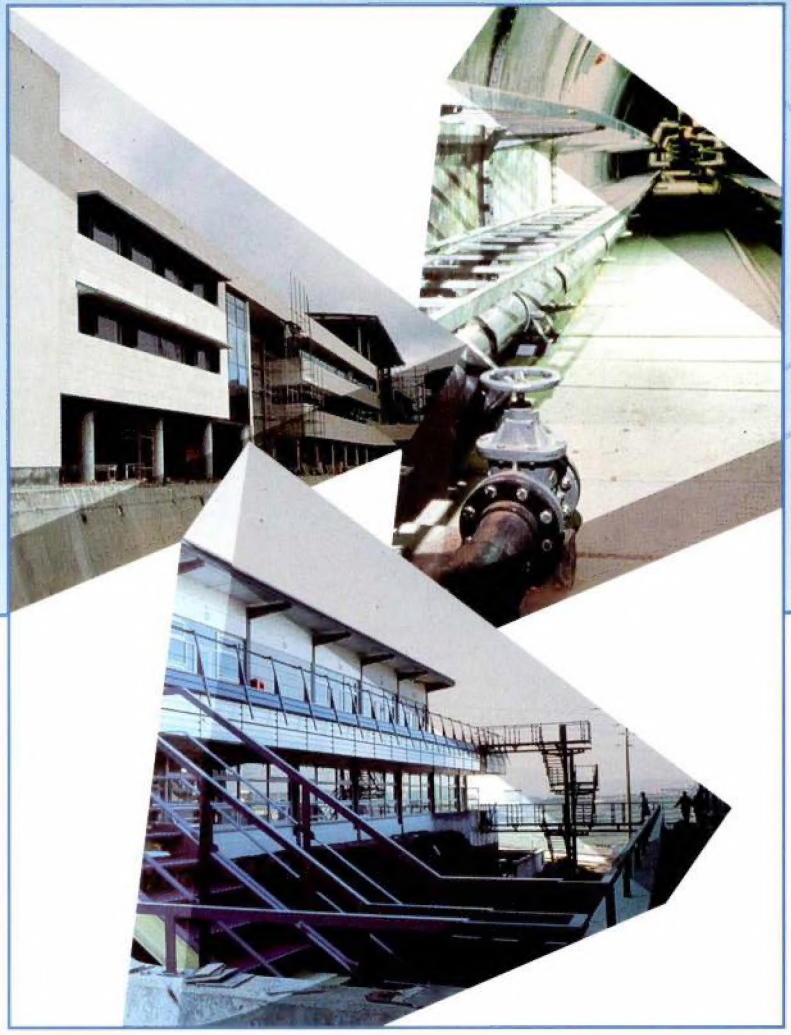
TÉCNICA

Revista de Engenharia

Publicação trimestral
de investigação científica e desenvolvimento
nº1/95 Março 95
ISSN 0040-1714 pvp 500.00



Utentes em lote próprio:

ALA Associação de Laboratórios Aeroespaciais (em projecto)

BCP Banco Comercial Português (já parcialmente instalado)

CGD Caixa Geral de Depósitos (em concurso)

CNIG Centro Nacional de Informação Geográfica (em projecto)

EDP Electricidade de Portugal, S.A. (em projecto)

ICTPOL Instituto de Ciência e Tecnologia de Polímeros (em projecto)

INESC Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores (em obra)

INTERG Instituto da Energia (em projecto)

ISQ Instituto de Soldadura e Qualidade (já instalado)

IST Instituto Superior Técnico (em projecto)

PT Portugal Telecom, S.A. (em projecto)

SIBS Sociedade Interbancária de Serviços, S.A. (em concurso)

UTL Universidade Técnica de Lisboa (em projecto)

Utentes em regime de arrendamento (em instalação):

ABSORSOR Engenharia Acústica, Vibração e Ambiente, Lda.

AMBISEGUR Projectos, Consultoria e Auditoria em Segurança e Ambiente S.A.

CONVEX Supercomputer Portugal, Lda.

ELECTROCLORO Soc. de Estudos, Equipamentos e Instalações, S.A.

ESTEC Estudos e Tecnologias da Informação, S.A.

EUROCONTROL Engenharia de Sistemas, Controlo e Equipamentos, Lda.

EUROLAN Soluções Informáticas, Lda.

EUROTELECOM Sistemas de Telecomunicações, Lda.

FADO Informática e Sistemas, Lda.

FATRÓNICA Fabrico de Artigos Electrónicos, S.A.

IGRED Internacional, Gestão, Recuperação, Estratégia e Desenvolvimento da Empresa, S.A.

INTERGRAPH (PORTUGAL) Sistemas de Computação Gráfica, S.A.

INTER-NET Nova Era Tecnológica - Consultores em Tecnologias da Informação, Lda.

LASERDATA Importação e Exportação de Produtos Informáticos e Consultadoria, Lda.

NORELCO Equipamentos Eléctricos, Lda.

NOVAGEO Análise e Desenvolvimento de Sistemas, Lda.

PAULO M. S. D. PEDRO Automação Doméstica e Industrial

SQÉDIO Design Industrial, Lda.

TAPE Tecnologias Avançadas para a Produção de Electrónica, S.A.

TECMIC Tecnologias de Microelectrónica, S.A.

UNIFINA Sociedade Financeira de Aquisições a Crédito, S.A.

(Fevereiro de 1995)

... e há um tempo de concretização.

TAGUSPARK
PARQUE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

O Espaço das Sinergias

TAGUSPARQUE, S.A.
R. Cmdt. Cordeiro Castanheira, 41-2º
2780 OEIRAS

Tel.: 441 69 31 • Fax: 441 69 36

índice

Editorial 3

ARTIGO CONVIDADO

A Ciência dos Sistemas Complexos: Rui Dilão 5

CIÊNCIA E TECNOLOGIA: NOTAS BREVES

Heinrich Hertz: M. de Abreu Faro 19

Prémio da Boa Esperança 1993 atribuido a professor do IST 22

Plasmas Coloidais: David P. Resendes 22

Novos Materiais para aplicações em Engenharia: Rogério Colaço 25

COMUNICAÇÕES CIÊNTIFICAS

Salinidade Atmosférica: um vector natural de risco:
A.M.G. Pacheco, A.J. Sousa, R. Figueira, C. Branquinho, F. Catarino 29

Thin Film Solid state microbatteries:
L.P.S. Araújo, M.J.C. Plancha and C.A.C. Sequeira 35

Detecção de Solutos em Cromatografia Iónica
– Detecção Espectrofotométrica Indirecta: J. Costa Pessoa 47

A Mecânica Quântica de Heisenberg:
João Paulo Neves Monteiro dos Santos 57

Equação de Duffing e Método de Liapunov-Schmidt:
Diogo Luís Aguiar Gomes 65

FICHA TÉCNICA:

TÉCNICA, Revista de Engenharia
Publicação trimestral - p.v.p. 500$00
distribuição gratuita aos sócios da AEIST e aos docentes do IST
ISSN 0040-1714
Depósito legal 85 962/95
Registo de Imprensa 101407

Propriedade
Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico
Av. Rovisco Pais, P – 1000 Lisboa, Portugal
Contrib. N.º 501 055 606

Administração, Serviços Comerciais e Assinaturas
Av. Rovisco Pais, P - 1000 Lisboa, Portugal
Telef: 351-1-848 10 18/841 74 10
Fax: 351-1-847 40 14/849 92 47
Correio Electrónico – aeistdoc © eta.ist.utl.pl

Direcção
Director Científico: Manuel Abreu Faro
Director Executivo: Luís Lopes
Vogais: Diogo Gomes e João Paulo Santos
Secretariado: Paula Carvalho

Concepção Gráfica
Traça Design
Praça da Alegria, 6 - 2.º Esq. – 1200 Lisboa
Telef: (01) 343 13 21
Fax: (01) 343 13 24

Publicidade
Dossier Comunicação e Imagens, Lda.
R. Eça de Queirós, 18 – 2.º Lisboa
Telef: (01) 355 92 94/5 – 353 73 21
Fax / Telef: (01) 353 73 16

Execução Gráfica
Gráfica Maiadouro, S.A.
Rua Padre Luís Campos, 686
VERMOIM – Apart. 6 – 4471 Maia Codex
Telef. (02) 948 02 45/88 05/88 30
Fax: (02) 948 77 07
Tiragem: 5000 ex.

Apoio
Conselho Directivo do Instituto Superior Técnico

JNICT

JUNTA NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

CIÊNCIA & TECNOLOGIA

Um Binómio de Progresso

Linhas de Acção para 1995

Programa PRAXIS XXI

•

Programa STRIDE

•

Programa Base de Investigação Científica e Tecnológica

Projectos de Investigação Científica e Tecnológica

Cooperação Universidade-Empresa

Ciências da Saúde

Ambiente

Ciências Sociais e Humanas

Ordenamento do Território e Desenvolvimento Urbano

•

Programa de Formação e Mobilidade de Recursos Humanos

•

Programa de Cooperação Internacional em C&T

•

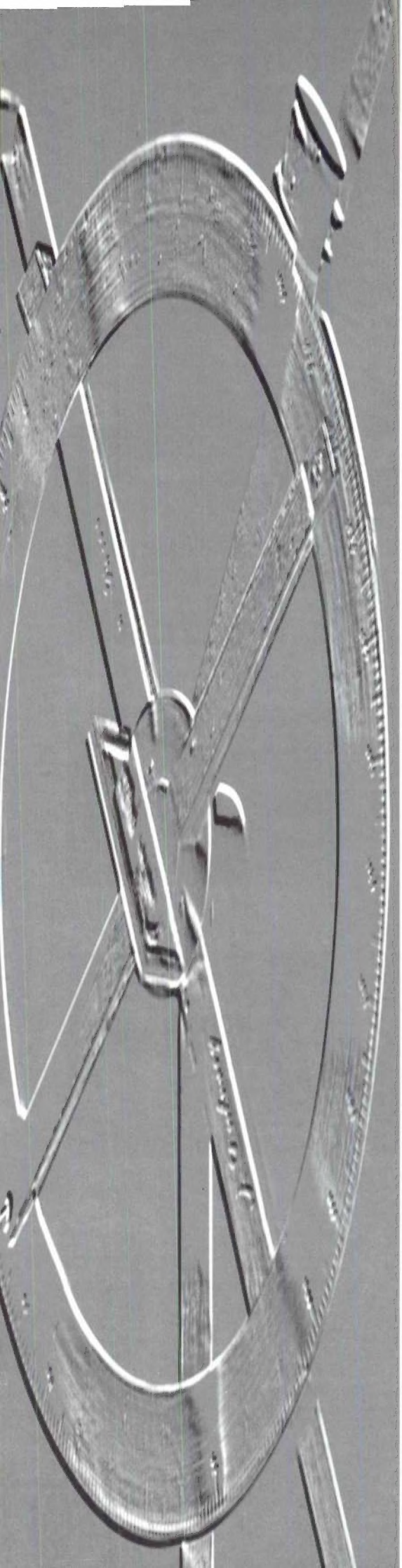
Infraestruturas de Investigação

•

Fundo de Apoio à Comunidade Científica

SECRETARIA DE ESTADO DA CIÊNCIA E TECNOLOG

MINISTÉRIO DO PLANEAMENTO E ADMINISTRAÇÃO DO TERRITÓR



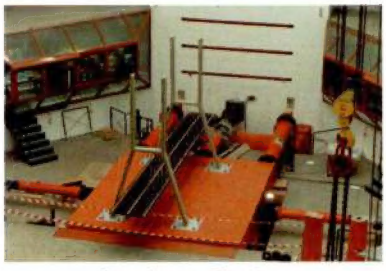
EDITORIAL

Com um número de 1993,
três números referentes a 1994,
a Técnica conseguiu
atingir
aquilo a que se propôs:
quatro números por ano.
Razoavelmente espaçados,
originais científicos de interesse,
um noticiário diverso e rico sobre a Escola,
uma publicidade atraente, fonte ainda de informação.
Tanto bastou para que novo original
afluisse,
os convites fossem aceites, os artigos convidados aparecessem,
que as comunicações científicas se tenham afirmado
e diversificado.
Com estes factos,
motivos de esperança,
se inicia 1995.
E inicia-se já
com quatro notas breves,
tais como as pedimos relativamente
à Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento.
Sentimos e sabemos interesse
nesta modalidade, nova, de comparticipação:
Notas sintéticas e rigorosas,
permitindo aferir o que é novo,
comparar, medir avanços.
Serve a Técnica a Escola e a Comunidade Científica,
generosamente ajudada pelo Conselho Directivo do I.S.T.
que deste modo também ajuda a AEIST
na realização
de uma obra que perdurará:
A Técnica — Revista de Engenharia,
integralmente devotada
à Investigação e Desenvolvimento

Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Ensaio de carga em pontes

Máquinas de ensaios de compressão e tracção



Plataforma Sísmica

Estudos Hidráulicos

Prestar serviços associados à garantia de qualidade e segurança das obras, para além do ensaio de novas tecnologias e sua aplicação em engenharia civil, são algumas das actividades desenvolvidas pelo LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil. **As novas tecnologias são transferidas para os utilizadores através de acções de formação e divulgação, bem como de normalização e homologação.**

O património natural, o património construído, produtividade e actividades de apoio à indústria da construção, são algumas das linhas que estruturam o actual plano de investigação do LNEC. As actividades de I&D prendem-se com o desenvolvimento e difusão de conhecimentos no espectro alargado da engenharia civil, em particular nos domínios das obras públicas, habitação, urbanização, recursos hídricos e ambiente, para além do aperfeiçoamento de produtos e processos para a indústria da construção.

Apoiar a elaboração de normas e regulamentos portugueses na área da engenharia civil, é outra das atribuições do LNEC, **destacando-se a contribuição que tem sido dada pelo Laboratório para o aperfeiçoamento da normalização no contexto comunitário e internacional.**

Uma parte significativa das actividades é desenvolvida por meio de cooperação com outras entidades nacionais ou estrangeiras, através de convénios ou protocolos.

Têm assumido um particular relevo a cooperação com a União Europeia e os serviços prestados ao abrigo de convénios celebrados com instituições brasileiras e dos Países Africanos de Língua Oficial Portuguesa.

A aposta na cooperação é, de resto, uma forma de o LNEC **evitar uma expansão excessiva dos meios humanos ao seu serviço, sem deixar de investir cada vez mais na respectiva formação.**

Sob a responsabilidade do LNEC, encontra-se o Laboratório de Engenharia Civil de Macau, **que constitui um instrumento priviligiado para a cooperação com este território e com a China.**

A CIÊNCIA DOS SISTEMAS COMPLEXOS

Rui Dilão
Departamento de Física do IST

1. INTRODUÇÃO

Quando se junta um grande número de sistemas, as propriedades macroscópicas ou colectivas do sistema composto não estão, em geral, relacionadas com as propriedades dos seus constituintes individuais. Neste caso, o sistema composto é um sistema complexo.

As ciências como a física, a biologia, a química, a economia, a história e a medicina estudam sistemas complexos: têm que lidar com as catástrofes, com a turbulência, com as doenças, com as revoluções, com a evolução natural, com a extinção dos dinossaurios, com a evolução da bolsa e do universo. Com o desenvolvimento de máquinas de cálculo poderosas que chegam a realizar 10^{11} operações de vírgula flutuante por segundo, é possível cálcular estes sistemas.

The progress in physics certainly will depende to a large extent on the progress of nonlinear mathematics, of methods of solving nonlinear equations. W. Heisenberg[2]

A grande dificuldade no estudo das propriedades dos sistemas complexos é de que, em geral, os modelos matemáticos associados conduzem à determinação de soluções de equações não-lineares, sendo difícil a aferição de soluções numéricas com os resultados experimentais e com as soluções analíticas (quando existem). Como a experiência tem mostrado, aparecem dificuldades relativas à fraca previsibilidade que muitos algoritmos fornecem, tendo-se criado a necessidade de desenvolver técnicas específicas para a análise de sistemas não-lineares. A teoria dos sistemas dinâmicos tenta cumprir este programa.

RESUMO

Faz-se uma introdução à ciência dos sistema complexos através de exemplos simples, escolhidos de modo a realçar alguns aspectos das relações entre o não-linear, o colectivo, o caos, a previsibilidade e a calculabilidade.

O objectivo da teoria dos sistemas dinâmicos é estudar as propriedades qualitativas das soluções de equações, estabelecendo novos métodos de analise, observação e descrição dos sistemas reais. A teoria qualitativa dos sistemas dinâmicos ocupa-se das propriedades topológicas das soluções de equações. A teoria métrica dos sistema sdinâmicos ou teoria ergódica estuda o problema da possibilidade de determinar valores médios de grandezas associadas à descrição dos sistemas.

Enquanto os métodos quantitativos estão por excelência associados a problemas lineares, a teoria dos sistemas dinâmicos desenvolve técnicas qualitativas de analise global de soluções de equações com o objectivo de determinar e classificar os seus tipos genéricos. Esta abordagem permite prever propriedades dinâmicas, como sejam o aparecimento ou desaparecimento de singularidades, a emergência de propriedades estocásticas, etc.. Recentemente, por análise directa de séries temporais obtidas experimentalmente, estas técnicas qualitativas têm vindo a ser utilizadas na previsão da evolução de sistemas cujas equações dinâmicas não existem ou estão mal definidas[1].

O mundo dos sistemas complexos é o mundo das transições de fase, das mudanças bruscas de comportamento ou das bifurcações, da emergência de ordem em processos caóticos, da ocorrência de processos violentos como a explosão de uma supernova ou a extinção de uma espécie. Como

estes processos estão invariavelmente associados a modelos matemáticos não-lineares, esta exposição está organizada tendo como ponto de partida as relações entre o linear e o não-linear, tentando mostrar a diversidade de fenómenos que podem surgir nos sistemas complexos.

Nos exemplos que se seguem, iremos ver como se relacionam alguns destes problemas, realçando as relações entre o não-linear, o colectivo, o caos, a previsibilidade e a calculabilidade.

2. SISTEMAS LINEARES *VERSUS* SISTEMAS NÃO-LINEARES

Nos sistemas de equações lineares, sejam elas equações às diferenças, equações diferenciais ordinárias ou equações às derivadas parciais, é sempre possível determinar soluções que obedecem a condições iniciais e condições fronteira. Mais ainda, através de um conjunto de soluções particulares, é sempre possível gerar novas soluções através de combinações lineares das soluções dadas.

Esta última propriedade designa-se por princípio da sobreposição, técnica utilizada na construção de soluções gerais de equações, e tem aplicações importantes na mecânica, no electromagnetismo e na mecânica quântica. Por isso é muito frequente associar esta propriedade à própria estrutura e ao âmbito das teorias em questão.

Dos vários domínios da física, o electromagnetismo e a mecânica quântica são particularmente sensíveis a esta discussão. Como é conhecido, as equações que determinam os campos e as funções de onda são lineares, e o princípio da sobreposição aparece sempre como uma ferramenta para a descrição dos fenómenos que são tratados nestes domínios.

Por exemplo, Werner Heisenberg, referia-se à mecânica quântica da seguinte maneira[2]:

Linearity in quantum theory has a very deep, almost philosophical reason and is not just connected with some approximation. In quantum theory we do not deal with facts but with possibilities: the square of the wave function describes the probability, and the superposition of the wave function the possibility of adding two solutions to get a new solution, is absolutely essential for the whole foundation of quantum theory. Therefore it definitely would be wrong to say that the linear character of quantum theory is approximate in the same sense as the linearity of Maxwell's equations is approximate.

Por outro lado, em relação ao electromagnetismo e à electrodinâmica quântica a relação entre o linear e o não-linear é completamente diferente. Max Born e Leopold Infeld escreveram[3]:

In all these cases there is sufficient evidence that the present theory (formulated by Dirac's wave equation) holds as long as the wave-lengths (of the Maxwell or the de Broglie waves) are long compared with the "radius of the electron" e^2/mc^2*, but breaks down for a field containing shorter waves. The non-appearence of Planck's constant in this expression for the radius indicates that in first place the electromagnetic laws are to be modified; the quantum laws may then be adapted to the new field equations.*

e mais tarde, Barbashov e Clhernikov comentavam[4]:

Since the appearence of the paper of Born and Infeld on a nonlinear electrodynamics of the free field it has become clear that the nonlinear theory leads to qualitatively new and much richer physical concepts than the linear theory.

3. EXEMPLOS DE SISTEMAS NÃO-LINEARES COM COMPORTAMENTO COMPLEXO. EMERGÊNCIA DE PROPRIEDADES COLECTIVAS.

3.1. A equação de Burgers: formação e propagação de singularidades

A equação de Burgers descreve a evolução de um sistema de partículas sem interacções mútuas. É um o exemplo de como se podem formar estruturas complexas (singularidades) quando se passa da descrição do movimento de uma partícula para a descrição (colectiva) do movimento de um conjunto de partículas.

Como é bem conhecido, uma partícula isolada tem um movimento rectilíneo e uniforme, e a sua lei de movimento é $x(t) = v_0 t + x_0$ em que x_0 é a posição da partícula no instante *t=0* e v_0 é a sua velocidade. Vamos então considerar um conjunto infinito (contínuo) de partículas isoladas e sem interacções mútuas. No instante *t=0*, a distribuição espacial de velocidade e densidade é, respectivamente, $v_0(x) = v(x, t=0)$ e $\rho_0(x) = \rho(x, t=0)$, figura 1.

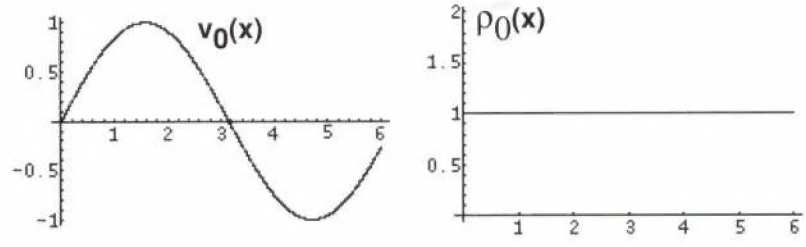


Fig. 1: Distribuições iniciais de velocidade $(v_0(x))$ e densidade $(\rho_0(x))$ de um conjunto de partículas.

Como o movimento de cada partícula obedece à equação de Newton, $\ddot{x} = 0$, a velocidade das partículas num instante arbitrário *t* é

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial x}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{dv}{dt} + v\frac{\partial v}{\partial x} = 0$$

A equação de Burgers para o movimento colectivo das partículas é

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v\frac{\partial v}{\partial x} = 0 \ . \tag{1}$$

Como se mostra facilmente[5),6)], a solucão da equação de Burgers, obedecendo às condições iniciais $v_0(x)$ e $\rho_0(x)$, é

$$\begin{aligned} v(x,t) &= v_0\big(x + tv(x,t)\big) \\ \rho(x,t) &= \frac{\rho_0(x_0)}{1 + t\frac{dv_0}{dx_0}} \end{aligned} \tag{2}$$

em que x_0 é a coordenada Lagrangeana, $x_0 = x(t=0)$.

Na figura 2 estão representadas as funções velocidade e densidade para $t = 1{,}0$ e $t = 1{,}5$, calculadas[9)] a partir de (2) e das distribuições iniciais representadas figura 1.

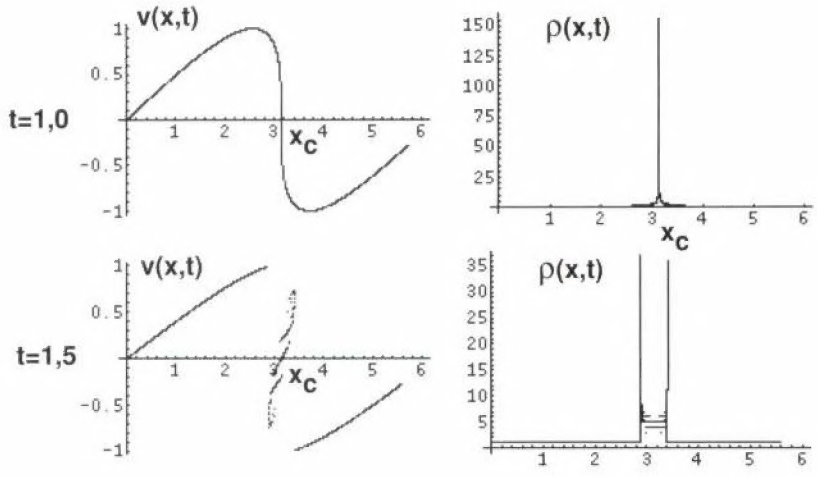


Fig. 2: Evolução temporal de uma distribuição de partículas, ao fim dos tempos $t = 1,0$ e $t = 1,5$ calculada a partir das distribuições de velocidade e densidade da figura 1.

No instante $t = 1,0$ e no ponto $x = x_c$ a derivada de $v(x,t)$ em ordem a *x* é infinita e para $t > 1,0$, existe uma região do espaço em que a velocidade das partículas pode tomar dois valores. Do mesmo modo, através do gráfico da densidade de partículas conclui-se que em $t = 1,0$ formou-se uma singularidade na função $\rho(x,t)$: $\rho(x_c, t = 1) = \infty$. Da análise exacta das soluções da equação de Burgers decorre que existem apenas soluções bem definidas para tempos

$$t < t_c = -\min_{x_0} \frac{1}{v_0'(x_0)}$$

Se em geral um sistema de equações às derivadas parciais não-lineares evolui para soluções que podem tomar mais do que um valor no espaço, surge o problema de saber como interpretar as soluções quando estas aparecem associadas a sistemas reais. Existem duas propostas bem diferentes. Para alguns autores, baseados em resultados experimentais e na necessidade de previsibilidade de sistemas reais, as soluções singulares são aproximadas por soluções construídas através da regra da alavanca de Maxwell, figura 3. Neste caso, diz-se que a solução da equação desenvolve uma

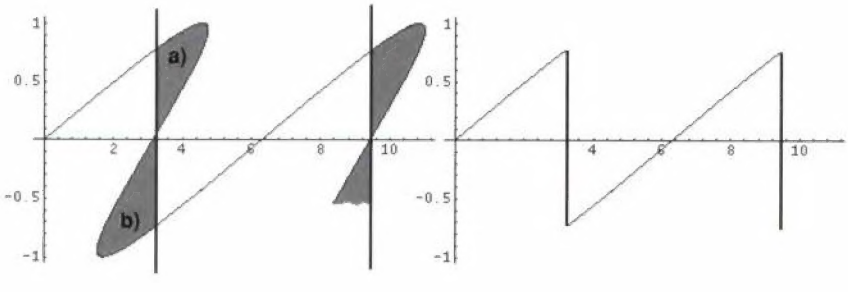


Fig. 3: Formação de uma frente de choque na equação de Burgers. A frente de onda de choque é determinada pela igualdade das áreas a) e b): Regra da alavanca Maxwell.

onda de choque ou frente de onda de choque, a que está associada uma velocidade de propagação característica. A demonstração desta regra empí-

rica deve-se a Hopf[7]. Contudo, do ponto de vista computacional e para sistemas em que existe o controlo analítico do processo de formação deste tipo de singularidades, os resultados numéricos são diferentes dos resultados teóricos.

Outros autores preferem considerar que sistemas com um comportamento deste tipo, os vários valores admissíveis em cada ponto do espaço podem de facto ocorrer e, não existindo critério de escolha, os resultados experimentais são interpretados como sendo de natureza estocástica.

De facto, ambas as interpretações são possíveis. Se se pretende seguir uma frente de onda de choque, a primeira interpretação é adequada. Contudo, quando se mede um campo ou uma velocidade no interior de uma singularidade, os resultados experimentais vão a favor da segunda interpretação. A primeira interpretação explica bem a formação de cogumelos e de jactos em explosões de estrelas[8]. A segunda interpretação dá conta, por exemplo, da observação de oscilações aleatórias do campo magnético da magneto-esfera, na região de choque do vento solar.

Deste exemplo conclui-se que as soluções de equações às derivadas parciais não-lineares (tecnicamente equações quasi-lineares) podem gerar fenómenos complexos como sejam a formação de singularidades e o aparecimento de aleatoriedade durante a evolução temporal dos sistemas, tornando-os difíceis de prever. Quando se analisa o comportamento das soluções de equações às derivadas parciais não-lineares e sobre as quais não existe controlo analítico, é difícil a calibração dos resultados numéricos quando comparados com observações reais[9].

Face a este panorama, é corrente afirmar que é possível existirem fenómenos naturais cuja possibilidade de previsão consiste na observação.

3.2. A equação das ondas

Uma pequena perturbação num meio continuo propaga-se de acordo com a equação

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \tag{3}$$

No entanto, esta equação é apenas uma aproximação à lei de propagação. De facto, quando se analisa o problema das vibrações de uma corda chega-se à equação não-linear

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = \frac{c^2}{\left(1+\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)^2\right)^{3/2}} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \tag{4}$$

Com a aproximação habitual das pequenas amplitudes, $1\Big/\left(1+\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)^2\right)^{3/2} \cong 1$, obtem-se a equação das ondas (3), apenas válida para o estudo da propagação de pequenas perturbações.

Na figura 4 está representada a evolução temporal de uma corda presa nas extremidades, calculada através da equação linear (3) e da equação não-linear (4). Como se avalia facilmente por análise das figuras, o espectro da solução da equação linear mantem-se invariante ao longo do tempo, a menos de variações de amplitude, enquanto que para a solução da equação não-linear aparecem novas frequências. Levanta-se então o problema de saber como é que a energia se espalhou pelos restantes modos próprios. As simulações apresentadas na figura 4 não foram prolongadas no tempo, pois para $t > 0{,}155$ a solução numérica da equação não-linear não con-

verge, embora a técnica utilizada na obtenção das soluções apresentadas na figura tenha sido baseada na resolução formal da solução geral[9),10)].

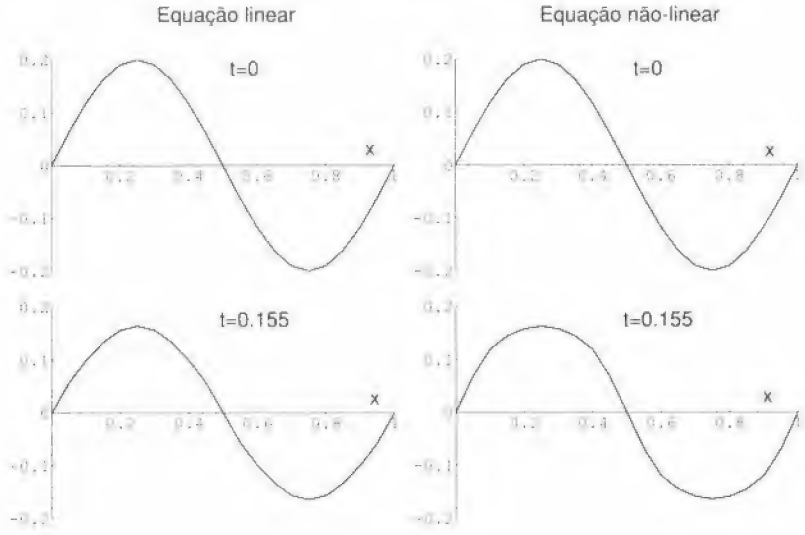


Fig. 4: Evolução de uma onda progressiva na equação de ondas linear (3) e não-linear (4).

No caso de cordas relativistas (c = 1) a lei de propagação de uma onda obedece à equação de evolução[3)]

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}-\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}=2\frac{\partial\phi}{\partial t}\frac{\partial\phi}{\partial x}\frac{\partial^2\phi}{\partial t\partial x}-\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)^2\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}-\left(\frac{\partial\phi}{\partial t}\right)^2\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} \tag{5}$$

Na figura 5 está representada a evolução temporal de duas perturbações na corda infinita mostrando a formação dinâmica de singularidades. Enquanto que

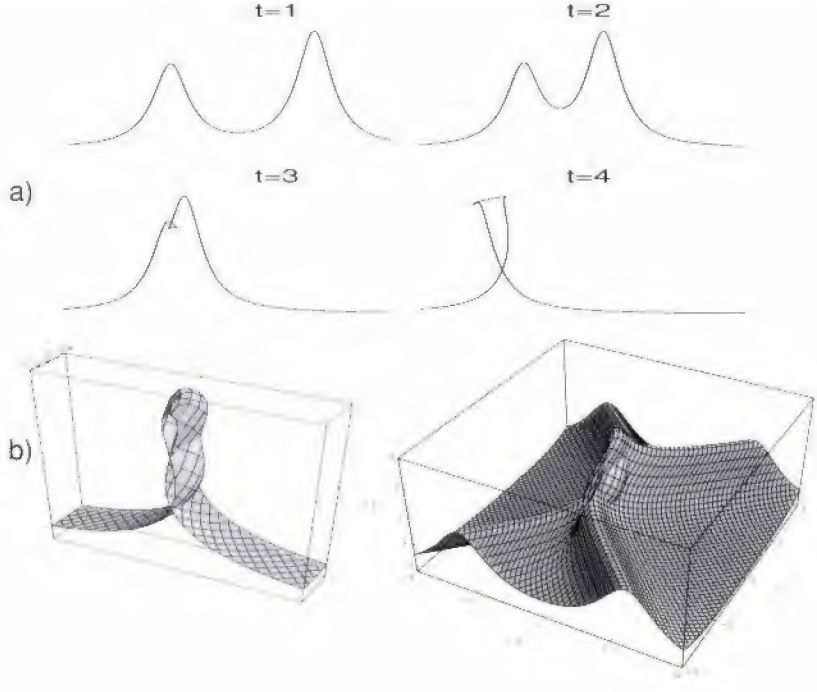


Fig. 5: a) Formação de singularidades na interacção de duas perturbações numa corda infinita relativista. b) Superfície integral correspondente à região do espaço em que se formam singularidades numa solução particular de equação (5).

noutras equações não-lineares como a Korteweg-deVries a interacção de dois pacotes de onda do tipo solitão não gera nenhum tipo de estrutura na zona de interacção. No caso da equação (5), a solução $\phi(x,t)$ pode tomar vários valores nos mesmos pontos *x* e *t*, figura 5a). Isto é, se o observável $\phi(x,t)$ pode tomar vários valores num ponto do espaço e não existe nenhum critério de escolha da boa solução, é de esperar que o resultado de uma observação seja uma sequência de valores aleatórios.

As soluções representadas na figura 5a) foram obtidas analíticamente através da parametrização das soluções[10] e não foi possível encontrar um método numérico que permitisse resolver as singularidades. O que é interessante reter neste exemplo é de que para pequenas amplitudes a interacção entre as duas frentes de onda não apresenta qualquer problema técnico, não se gerando singularidades, enquanto para grandes amplitudes aparecem e desaparecem singularidades, todas elas parametrizada pelo tempo. Na figura 5b) estão representados dois cortes da superfície integral de uma solução da equação (5), mostrando o mecanismo de formação, evolução e desaparecimento das singularidades.

3.3. Sistemas químicos. Formação de Padrões

A reacção química autocatalítica

$$B + X \rightarrow^{k_1} Y \qquad 2X + Y \rightarrow^{k_2} 3X \tag{6}$$

é descrita pelas equações cinéticas

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dt} &= k_1 B(C-Y) - k_2 Y(C-Y)^2 \\ \frac{dB}{dt} &= -k_1 B(C-Y) \\ X(t) &= C - Y(t) \end{aligned} \tag{7}$$

em que *X*, *Y* e *B* são as concentrações das espécies químicas e k_1 e k_2 são as constantes das reacções. A constante $C = X(t) + Y(t)$ é invariante ao longo do tempo, estando relacionada com a lei da conservação da massa.

Com, $k_1 = k_2 = 1{,}0$ e as concentrações iniciais $X(0) = 0{,}5$ e $Y(0) = 0{,}0$, é possível mostrar que as concentrações podem evoluir para dois estados de equilíbrio genéricos $(X = C, Y = 0, B = 0)$ e $(X = 0, Y = C, B \geq 0)$. O primeiro estado é atingido se $B < 0{,}617$. Se $B > 0{,}617$, podemos ter uma infinidade de soluções de equilíbrio. Na figura 6, representamos a evolução das concentrações no espaço de fases (X, B).

Se esta reacção é efectuada num reactor agitado, garantindo uma homogenização dos vários componentes químicos, qualquer um dos estados de equilíbrio do sistema de equações (7) é atingido nas condições indicadas. No entanto, se a reacção se dá num meio espacialmente extendido, como acontece por exemplo nos tecidos biológicos, as várias espécies químicas difundem-se, passando a existir competição entre reacção e difusão. Neste caso, as equações de evolução das espécies químicas são:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= -k_1 B X + k_2 Y X^2 + D_X \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \right) \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= k_1 B X - k_2 Y X^2 + D_Y \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \right) \\ \frac{\partial B}{\partial t} &= -k_1 B X + D_B \left(\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 B}{\partial y^2} \right) \end{aligned} \tag{8}$$

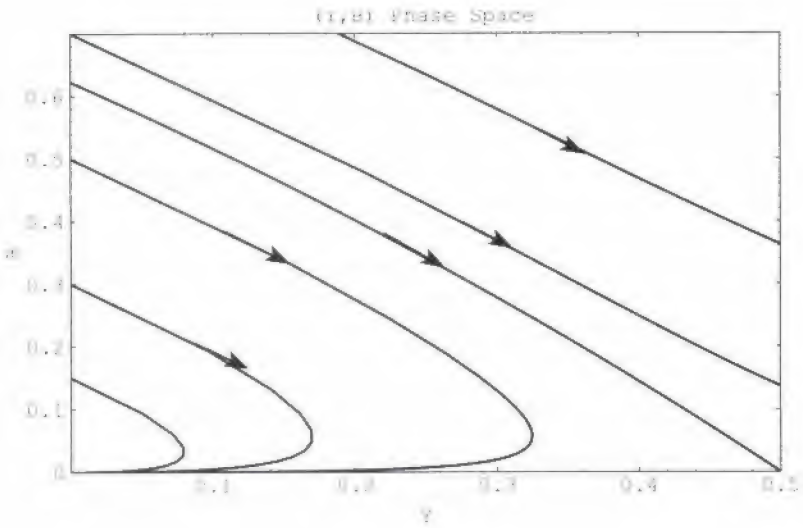


Fig. 6: Espaço de fases da equação cinética (7).

em que D_X, D_Y e D_B são os coeficientes de difusão no meio das três espécies químicas. Sistemas destes tipo, que têm soluções cinéticas elementares, podem gerar fenómenos bastante complexos. Por exemplo, escolhendo $D_X = 0{,}01$, $D_Y = 0{,}0001$ e $D_B = 0{,}00001$, a concentração espacial da espécie química *X* evolui conforme se mostra na figura 7.

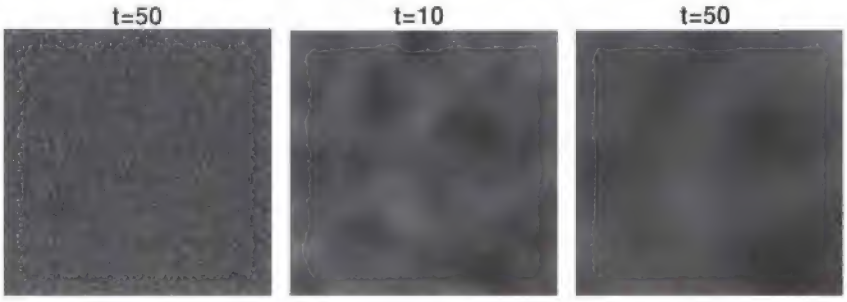


Fig. 7: Evolução temporal do sistema de reacção-difusão (8), para condições iniciais aleatórias e condições fronteira de fluxo nulo. Integração numérica com o método de Euler numa rede de 150×150. Ao fim do tempo t=50 o sistema atingiu o estado de equilíbrio.

Assim, a reacção química (6) gerou estrutura espacial através de uma interacção difusiva, embora as leis cinéticas sejam elementares. Este tipo de acoplamento é um exemplo de como se podem formar padrões em sistemas bioquímicos, levando muitos autores a pensar que este tipo de fenómenos está na base da morfogénese[11),12)]. Na figura 8 estão representadas duas distribuições espaciais obtidas em reacções autocatalíticas[13)].

3.4. Caos determinista

Quando se observa a evolução (temporal) de um sistema e se selecciona uma variável, por exemplo *x*, como representativa do seu estado, a hipótese de trabalho mais simples e a mais utilizada nas aplicações é de que a evolução da média temporal de $x(t)$ nos dá uma medida aproximada de como o estado do sistema está a evoluir. A teoria ergódica estabelece as condições de existência deste valor médio. Contudo, existem sistemas reais em que estes valores médios podem estar mal definidos, não assumindo nenhum valor particular. Neste caso estamos na presença de sistemas aleatórios,

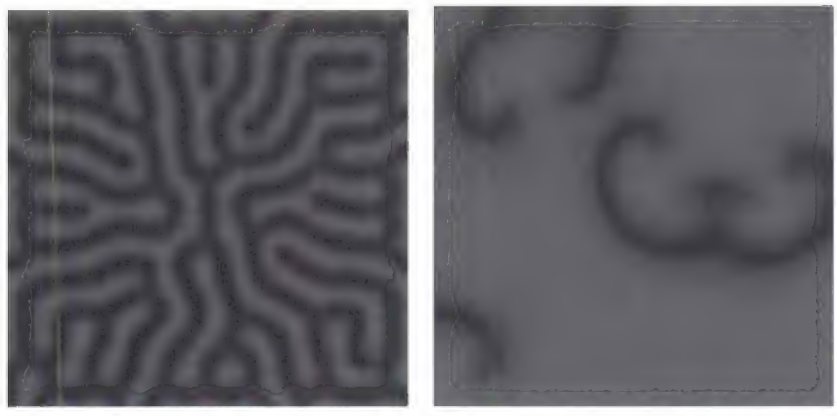


Fig. 8: Distribuição espacial de concentração obtidas em dois processos autocataliticos diferentes.

em geral, associados à formação de singularidades nas soluções das equações dinâmicas, como é o caso dos exemplos 3.1 e 3.2. Nos sistemas com caos determinista, estes valores médios existem sempre mas a dinâmica do sistema é aleatória ou caótica.

Para determinar se um sistema tem caos determinista existe uma metodologia simples que consiste em avaliar como é que um sistema se comporta face a pequenas variações nas condições iniciais. Se, para pequenas variações nas condições iniciais ao fim de um tempo t o estado do sistema afasta-se exponencialmente no tempo, na métrica do espaço de fases, então o sistema tem sensibilidade às condições iniciais. Em geral, um sistema com sensibilidade as condições iniciais é caótico.

O sistema caótico mais simples é o modelo conhecido por transformação de pasteleiro ou ferradura de Smale[14]. Vejamos então como se constroi este modelo.

Suponha-se um quadrado de lado 1 ao qual se aplicam as transformações (figura 9):

1) Duplica-se a coordenada horizontal e divide-se por 2 a coordenada vertical.
2) Sutura-se verticalmente em $x = 1$ e empilham-se os dois rectângulos.

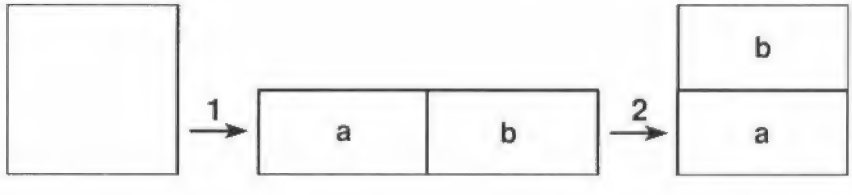


Fig. 9: Protótipo de um sistema caótico: construção da transformação de Smale ou de pasteleiro.

Considerando que o quadrado inicial representa o conjunto de todos os valores possíveis das variáveis dinâmicas de um sistema no instante $t=0$, no instante $t=1$ o sistema evoluiu para um novo estado em que alguns dos pontos representativos do estado do sistema têm uma ordem relativa que foi alterada de acordo com as transformações 1) e 2).

Vejamos então o que acontece quando se pinta uma figura no quadrado. Como se vê na figura 10, os pontos coloridos vão mudando de posição ao longo do tempo e a figura coerente inicial desfez-se completamente. Muitos autores designam a transformação de Smale por transformação de pasteleiro (por razões obvias...).

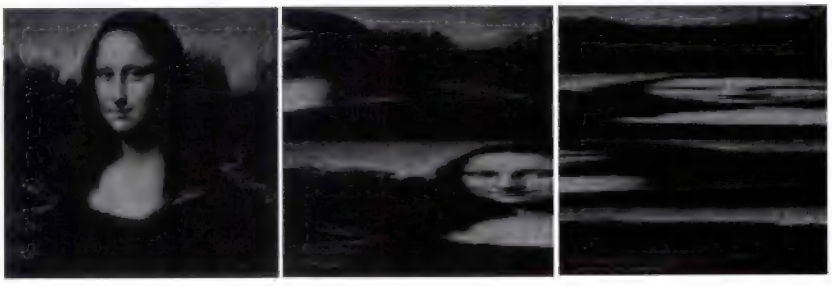


Fig. 10: Mistura de condições iniciais e propriedades aleatórias da transformação de Smale.

Ora, é possível mostrar que para esta transformação determinista, dois pontos muito próximos no quadrado inicial afastam-se exponencialmente com o tempo, e assim a transformação de Smale tem sensibilidade em relação as condições iniciais. Por outro lado, este sistema é equivalente ao processo estocástico do jogo da cara-ou-coroa, protótipo de sistemas com propriedades estocásticas.

Todo o sistema dinâmico com esta propriedade é um sistema dinâmico caótico!

Para encontrar sistemas que tenham estas propriedades basta então construir transformações com a capacidade de "dobrarem" ao longo do tempo o conjunto de estados iniciais. Ora, isto pode ser conseguido através de transformações de um intervalo, sobrejectivas e não invertíveis. Por exemplo, a transformação quadrática do intervalo [0,1], $x_{n+1} = 4x_n(1-x_n)$, figura 11a), tem esta propriedade. Na figura 11b) está representado a evolução temporal de um ponto genérico do intervalo [0,1], concluindo-se que a evolução temporal da transformação é aleatória, embora o sistema dinâmico seja determinista, isto é, um ponto do domínio transforma-se univocamente num ponto do contradomínio. De facto, é possível mostrar que este sistema é caótico.

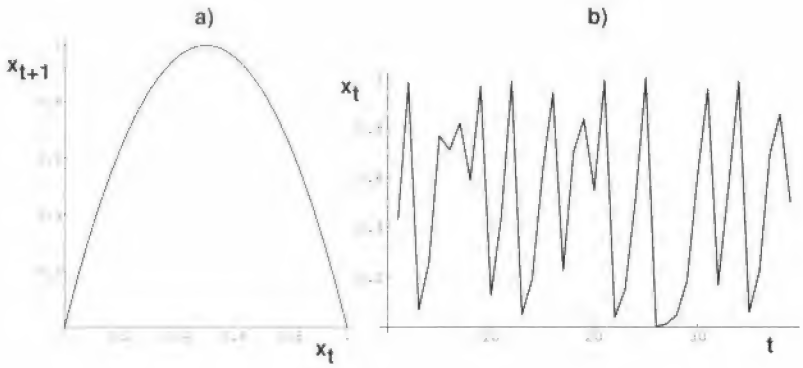


Fig. 11: Gráfico da função quadrática do intervalo [0,1] e série temporal caótica.

A transformação da figura 11 pode ser mergulhada na família de transformações $x_{n+1} = 4\mu x_n(1-x_n)$, dependentes do parâmetro μ, e May[15], num contexto de dinâmica de populações, descobriu que ao variar o parâmetro $\mu \in [0,1]$ podiam existir transições bruscas entre comportamentos assintóticos regulares periódicos e comportamentos caóticos (ou ergódicos). Na figura 12 apresentamos o conjunto de estados assintóticos acessíveis da transformação $x_{n+1} = 4\mu x_n(1-x_n)$, em função do parâmetro μ.

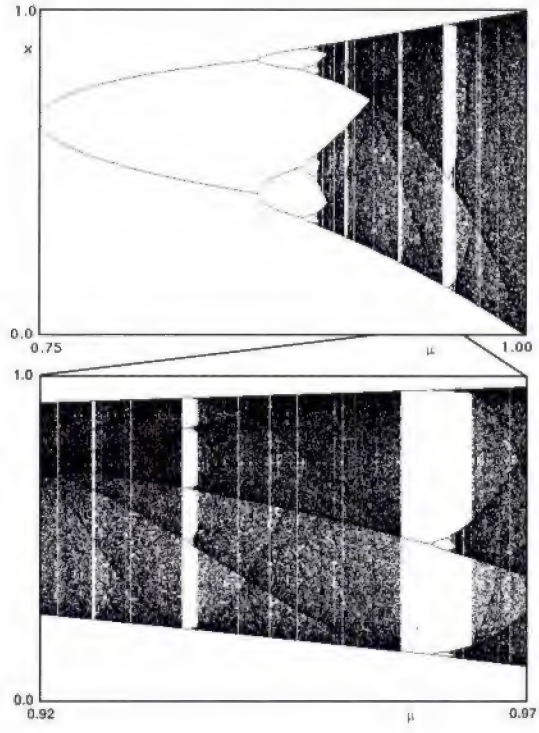


Fig. 12: Diagrama de bifurcações em função do parâmetro μ para a função quadrática do intervalo. $x_{n+1} = 4\mu\, x_n(1 - x_n)$

Até agora mostramos como surgem comportamentos caóticos em modelos matemáticos não-lineares. Seria interessante que eles aparecessem em sistemas reais. De facto, num simples circuito eléctrico com uma junção *p-n* de capacidade variável foi possível observar o mesmo comportamento qualitativo que o encontrado na figura 12[16]. Na figura 13 está representado o diagrama de bifurcações a dinâmica caótica do sistema em função de uma tensão exterior. As figuras 12a) e 12b) foram obtidas a duas temperaturas diferentes.

Fig. 13: Diagrama de bifurcações obtido experimentalmente num circuito com uma junção *p-n* com comportamento não-linear.

Outro exemplo de sistema caótico é o atractor estranho de Lorenz[17], associado à evolução temporal da temperatura no interior de um fluído, mantido entre duas placas paralelas a temperaturas diferentes. A equação de Lorenz é

$$\dot{x} = \sigma(y - x)$$
$$\dot{y} = rx - y - xz$$
$$\dot{z} = -bz + xy$$

em que x é proporcional à função de corrente e y e z são duas funções relacionadas com a temperatura. Os parâmetros r e σ são proporcionais, respectivamente, aos números de Reynolds e Prandtl e b é um factor de forma. Na figura 14 está representada a órbita no espaço de fases (x, y, z) de um ponto inicial genérico. Neste exemplo, as órbitas de fase não convergem para nenhum estado estacionário, percorrendo erraticamente uma região limitada do espaço de fases.

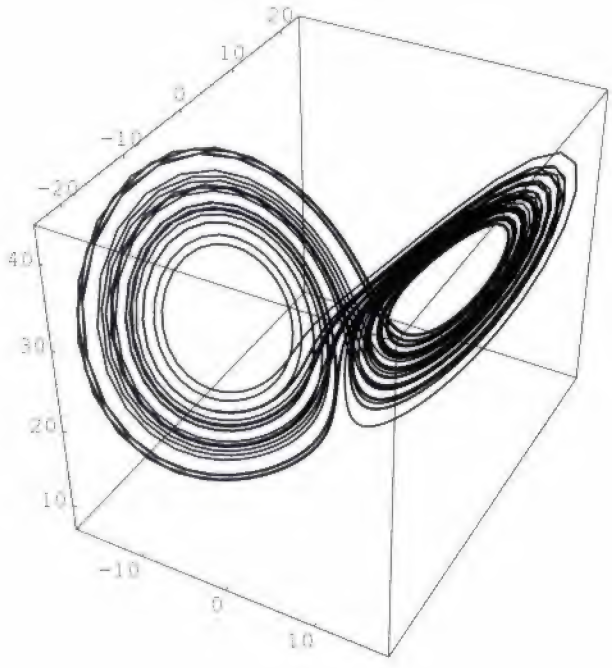


Fig. 14: Atractor estranho de Lorenz no espaço de fases (x, y, z), para $r = 28$, $\sigma = 10$ e $b = 8/3$.

Quando se varia o parâmetro r encontramos o mesmo tipo de estrutura que as encontradas nos mapas do intervalo. Na figura 15, representamos o diagrama de bifurcações do atractor de Lorenz em função de r. Comparando este diagrama de bifurcações com o da figura 12, mostra-se a analogia entre o comportamento das soluções da equação de Lorenz com as soluções da equação discreta do intervalo, construída a partir da transformação de Smale. Conclui-se assim que o sistema de Lorenz tem comportamento caótico.

Pensa-se que o comportamento encontrado no atractor Lorenz é comum a muitos sistemas não-lineares com pelo menos três variáveis de estado. A associação de processos caóticos a dinâmicas não-lineares deterministas abre um novo capitulo na ciência moderna, possibilitando a utilização de modelos matemáticos no controlo e previsão da evolução temporal destes sistemas. Em particular, é hoje um assunto de intensa investigação o desenvolvimento de métodos de controlo não-linear para sistemas caóticos[18].

4. CALCULABILIDADE E IMPREVISIBILIDADE

Para terminar, vamos introduzir um sistema caótico simples mas cujas propriedades computacionais contradizem todos os resultados analíticos.

Seja a transformação do intervalo

$$x_{n+1} = g(x_n) = 2|x_n| - 1 \tag{9}$$

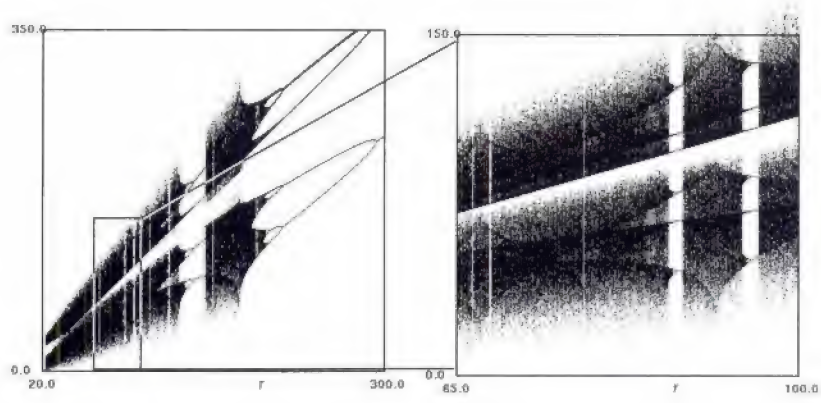


Fig. 15: Diagrama de bifurcações em função do parâmetro *r* para o atractor de Lorenz.

com $x_n \in [-1,1]$. Ora, como o declive da função $g(x)$ é ± 2, os 2^n pontos fixos das iteradas $g^n(x)$ são instáveis. Por outro lado, é possível mostrar que este sistema é caótico e tem sensibilidade às condições iniciais, o que implica que as iteradas de um ponto genérico do intervalo [-1,1] percorrem densamente esse intervalo.

No entanto, quando se itera, por exemplo, o ponto $x_0 = 0,97397$, ao fim de 53 iteradas a sua imagem cai no ponto fixo instável $x = 1$, figura 16. Ora, isto contradiz todos os resultados analíticos e a própria afirmação de que o sistema é caótico.

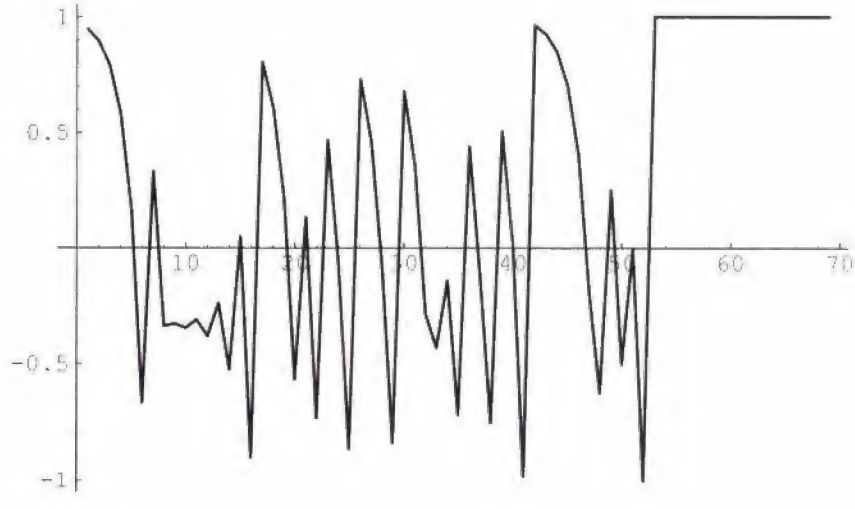


Fig. 16: Orbita do ponto $x_0 = 0,97397$, por iteração da função do intervalo (9).

Qual a razão desta discrepância entre resultados analíticos e observação numérica? A resposta é simples e está associada à representação digital dos números nos computadores. Na figura 17 está representado o gráfico da função contínua (9), assim como o seu gráfico na representação interna de um computador a 4 bits. Devido à precisão finita dos computadores, pois estes trabalham apenas com números racionais, os pontos fixos instáveis da função (9) são transformados em pontos fixos estáveis e o sistema comporta-se numericamente como um sistema regular, apenas com um longo transiente.

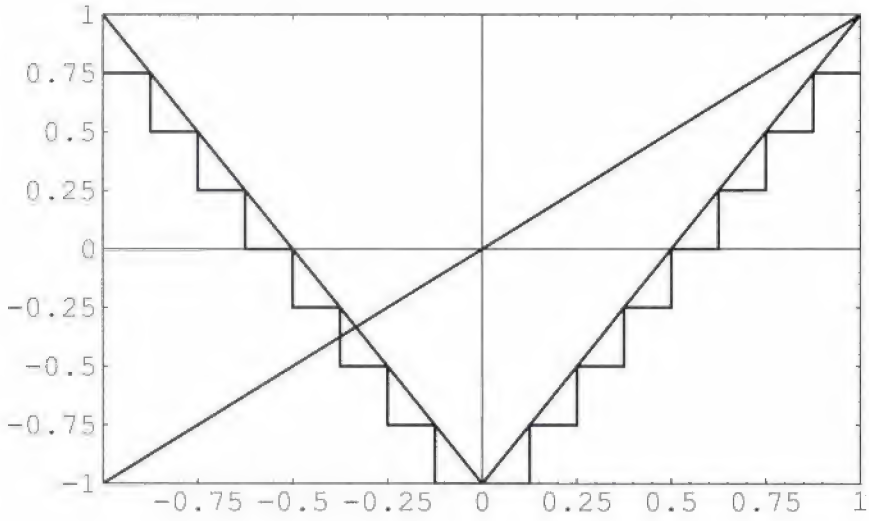


Fig. 17: Gráfico da função g(x) e da sua aproximação na representação interna de um computador.

Terminamos com este exemplo, para chamar a atenção para o facto de que a previsão numérica de sistemas não-lineares pode fornecer soluções bastante diferentes das encontradas tanto nos modelos matemáticos como na realidade da experiência. Assim, os critérios de validação dos modelos numéricos tem de ser confrontados, por um lado, com os resultados das previsões teóricas (consistência), por outro, com os resultados experimentais (calibração).

REFERÊNCIAS

1 C. Nicolis e G. Nicolis, Nature **311** (1984) 529-532.

2 W. Heisenberg, Phys. Today vol. 20 (1967) pág. 27-33.

3 M. Born e L. Infeld, Proc. Roy. Soc. vol. A144 (1934) pág. 425-451.

4 Barbashov e Chernikov, Soviet Physics JETP vol. 23 (1966) pág. 861-868.

5 Ya. B. Zeldovich, A. V. Mamaev e S. F. Shandarin, Sov. Phys. Usp. 26 (1983)

6 V. I. Arnold, Singularities of caustics and Wave Fronts, Kluwer, Dordrecht, 1990.

7 E. Hopf, The partial differential equation $u_t + uu_x = v_{xx}$.

8 A. C. Raga e L. Kofman, Astro. J. 386 (1992) 222-228.

9 R. Dilão e J. Correia, Trabalho de fim de curso em Engenharia Física Tecnológica, 1994.

10 R. Dilão e R. Schiappa, Trabalho de fim de curso em Engenharia Física Tecnológica, 1994.

11 A. Turing, Phil. Trans. R. Soc. London **B 237** (1952) 37-72.

12 H. Meihnardt, Models of Biological Pattern Formation, Academic Press, London, 1982.

13 R. Dilão e J. Sainhas, trabalho em curso.

14 S. Smale, Bull. Amer. Math. Soc. **73** (1967) 747-817.

15 R. May, Nature **261** (1976) 459-467.

16 J. Cascais, R. Dilão e A. Noronha da Costa, Phy. Lett. **A 93** (1983) 213-216.

17 E. Lorenz, J. Atmos. Sci. **20** (1963) 130-141.

18 R. Dilão, M. Lobo, pré-print, IST, 1994.

HEINRICH HERTZ

M. de Abreu Faro

Original Submetido em: 4 de Janeiro de 1995

Em 20 de Outubro de 1994 a Academia das Ciências de Lisboa realizou uma sessão expressamente dedicada à comemoração da vida e obra de Hertz, isto por ocasião do primeiro centenário da sua morte.

Nessa cerimónia foram apresentadas duas comunicações, uma pela Professora Lídia Salgueiro, outra pelo autor desta breve nota. Algumas passagens foram retiradas, na íntegra, da nossa comunicação na Academia que aliás é bastante mais extensa

Heinrich Hertz nasceu em 22 de Fevereiro de 1857 e faleceu em 1 de Janeiro de 1894.

A carreira científica de Hertz radica-se na Escola de Berlim, liderada por Helmholtz. Ai se dedicou na década de 70 especial atenção aos princípios fundamentais da Electrodinâmica, ai se confrontavam as Teorias do Continente com a Teoria de Maxwell.

Nesse espírito, Helmholtz propôs um prémio no âmbito da Academia Prussiana das Ciências. Que, em última analise, se investigasse experimentalmente a existência de qualquer relação entre as forças (campos) e a polarização dieléctrica dos materiais isolantes.

Para tanto, convidou, em 1879, Hertz que declinou o convite por dupla razão: ser um trabalho difícil, vago, imprevisível que não se integrava num doutoramento que o queria mais simples e breve; não dispor de meios de medida que lhe permitissem evidenciar, com segurança, quanto se pretendia o que, de facto, tomava a questão ainda mais difícil.

Declinou o convite mas a ideia ficou.

Em 1886 obteve uma cadeira na Technische Hochschule de Karlsruhe.

Uma demonstração pedagógica com um jogo de bobinas planas, enroladas em dupla espiral — espirais de Riess ou Knochenhauer — revelou-lhe, indiciou-lhe, com surpresa, possibilidades experimentais desde que recorresse, como recorreu, ao fenómeno da ressonância. Isso permitiu-lhe dispor de uma sensibilidade insuspeitada

Assim se iniciou uma série importante de experiências que se iniciaram com o estabelecimento experimental de oscilações electromagnéticas de frequências nunca antes e sistematicamente conseguidas, da ordem de 10^8 Hz (100 MHz), o que foi publicado sob o título "Sobre as oscilações eléctricas muito rapidas".

No âmbito destas experiências descobriu experimentalmente o efeito fotoeléctrico, mais tarde explicado e teorizado por Einstein.

O objectivo proposto por Helmholtz foi atingido, mas os acontecimentos precipitavam-se e para Hertz começaram a configurar-se aspectos interessantes, genuinamente característicos das teorias de Maxwell.

Um deles era o facto do espaço livre de matéria se comportar como um material dieléctrico.

A corrente de deslocamento no vácuo criaria um campo magnético.

Era um facto que se tinha que aceitar mas uma dificuldade subsistia.

Hertz não conseguia demonstrar separadamente que, no ar, campos eléctricos variáveis criassem campos magnéticos e que, também,

campos magnéticos variáveis criassem campos eléctricos.

Mas .... e, para nós, é o pensamento mais fecundo de Hertz, pressentia que podia demonstrar simultanemante os dois efeitos se conseguisse provar a existência de ondas electromagnéticas propagando-se no ar com velocidade finita

Assim se encontrou com o que teoricamente Maxwell previa em 1864 quando, pela primeira vez, anunciou as equações gerais do campo electromagnético e, simultaneamente, propôs uma teoria electromagnética da luz.

Com esta motivação e após delicadas experiências atinge este último objectivo que excedia em alcance e profundidade o que em 1879 Helmholtz tinha proposto.

Surge assim em 1888 a sua comunicação fundamental "Sobre a velocidade finita de propagação de acções electromagnéticas".

Ainda, em 1888, publica "Sobre as ondas electrodinâmicas no ar e sua reflexão".

Culmina os seus trabalhos com um trabalho teórico notável, diríamos que é o primeiro trabalho teórico que se fez sobre uma antena de emissão, foi publicado sob o titulo "As forças das oscilações eléctricas tratadas de acordo com a Teoria de Maxwell", foi publicado em 1889, aí se exploram as potencialidades do "vector de Hertz", por forças entenda-se campos.

Em 1890 Hertz publicou dois trabalhos teóricos notaveis:

— Sobre as equações fundamentais da Electrodinâmica dos corpos em repouso.
— Sobre as equações fundamentais da Electrodinâmica dos corpos em movimento.

São trabalhos que, recorrendo à simplicidade do essencial, se desenvolvem com uma lógica impecável, decorrente das hipóteses assumidas.

Para Hertz, a Teoria de Maxwell era o conjunto das Equações de Maxwell.

Essas equações traduziriam então leis experimentais que podiam ser testadas.

As cargas eléctricas e as correntes eléctricas sao tomadas como símbolos matemáticos e representam, respectivamente, pontos limite de convergência ou divergência das linhas de força do campo eléctrico e eixos dos vórtices das linhas de força do campo magnético.

Na exposição de Hertz não se recorre a qualquer hipótese mecanicista.

Hertz entendia e salientava que especulações sobre a natureza da matéria impediam o progresso, eram questões ilegítimas.

Coerentemente, Hertz, não discutiu a natureza da electricidade nem discutia a essência do éter.

Esta atitude havia de conduzir a dificuldades.

Como sabiamente salienta Edmond Bauer*, a crise que se motivou com a Teoria de Maxwell, que foi desencadeada por Hertz e se continuou, noutra atitude, com Lorentz, revela que a Ciência, se quizer progredir, e do mundo real nos facultar concepções positivas e consistentes, terá, e quando isso for necessário e convier, passar do ponto de vista do fenomenológico a hipóteses de estrutura e inversamente.

Como nos diz M. Tonnelat**, a teoria electromagnética da luz, de Mawell, nada nos diz nem garante sobre o arrastamento parcial do éter da Óptica, teorizado por Fresnel. Como salienta Max Bom, Hertz foi o primeiro a utilizar a hipótese da completa convecção do éter pelos dieléctricos em movimento.

---

* Edmond Bauer - L'E'lectromagnetisme - Hier et Anjourd'Hui, Albin Michel, Paris, 1949

** M.A. Tonnelat - Histoire du Principe de Relativité, Flamarion, Paris, 1971.

Hertz adoptou, assim, a hipótese formulada por Stokes para os fenómenos da Óptica.

Admitiu a completa convecção do éter pelos dieléctricos em movimento e isto no que respeita ao Electromagnetismo.

Estava plenamente consciente da arbitrariedade que cometia.

A teoria de Fresnel e a experiencia de Fizeau, e isso sabia-o Hertz, constituiam-se em indicação para que assim não fosse.

A teoria de Hertz revelou fenomenologia nova, qualitativamente era talvez aceitável, quantitativamente não, como ficou demonstrado pelas experiências de Röntgen (1885) e Eichenwald (1903), relativamente ao deslocamento lento de um isolante num campo eléctrico e, bem assim, pelas experiências de Wilson (1904), relativamente ao deslocamento no seio de um campo magnético.

A teoria de Hertz era simples e explicava correctamente os fenómenos de indução em condutores em movimento.

O seu último trabalho é de natureza teórica: "Os princípios da Mecância apresentados numa nova forma".

É uma obra póstuma, prefaciada por Helmholtz, que faleceu no mesmo ano de Hertz.

Hertz não deu especial atenção a eventuais aplicações das ondas electromagnéticas.

Hertz foi despertado por Helmholtz no ano da morte de Maxwell, 1879.

Marconi, foi despertado por Righi no ano da morte de Hertz, 1894.

Uma notícia necrológica extensa e descritiva da obra de Hertz, escrita por Righi, surpreendeu Marconi, de férias nos Alpes Italianos. Tinha 20 anos. Nascera em 25 de Abril de 1874.

Volta a casa, à Villa Griffone, perto de Bolonha.

Ai repete Hertz e vai além

Parte para Inglaterra

Em 2 de Junho de 1896 requer uma patente para a Telegrafia sem Fios, o que acontecia pela primeira vez no Mundo.

Em Dezembro de 1901 consegue uma ligação radiotelegráfica da Europa à América.

Em 1924, após intensas pesquisas experimentais a bordo do seu barco Elettra, telefonou, via rádio, de Inglaterra para a Austrália

As ligações hertzianas directas, por difracção ou via ionosfera, eram uma realidade que marcou profundamente o Século XX.

Na realidade foi uma tríada notável:

Maxwell - Hertz - Marconi

Foi desta sequência que resultou a fama maior para Hertz

Mas Hertz não foi só isso.

Corajoso, não se submeteu ao preconceito, à magestade do que já era.

Iluminou as suas experiências com o poder da sua observação e crítica científica

Não experimentava ao acaso: previa, antevia, desistia, por vezes, perante a indicação de sinais físicos tão fracos que não podia detectar. Assim e por isso foi declinado em 1879 o convite de Helmholtz.

Buscava e filiava-se nos princípios primeiros, ansiava por uma simplicidade suficiente.

Conseguiu experimentalmente o que Faraday já intuira e tentara. Disso sabia ele.

Confirmou e contribuiu poderosamente para a difusão da Teoria de Maxwell.

Consciente de que esta teoria não esclarecia nem tinha conseguido ainda aquilo que, de facto, a completaria, preocupou-se com a Electrodinâmica dos Corpos em Movimento.

Aí definiu uma linha de investigação onde avultou Lorentz e culminaria com Einstein: desinventor do éter e criador da Teoria da Relatividade.

A nossa profunda admiração e respeito para o físico ilustre, lógico, consistente e corajoso que foi e soube ser Heinrich Rudolf Hertz, erros que teve, foram, quem sabe, virtudes de inteligência, lógica e carácter.

PRÉMIO DA BOA ESPERANÇA 1993 ATRIBUÍDO A PROFESSOR DO IST

Dos dois contemplados pelo Prémio da Boa Esperança, um deles é o Professor Amaral Fortes do Insituto Superior Técnico.

Este prémio visa encorajar a actividade cientifica e tecnológica exercida em Portugal por cidadãos nacionais ou estrangeiros e o aproveitamento dos seus resultados para o bem-estar dos Portugueses e de toda Humanidade.

O trabalho de investigação e desenvolvimento distinguido é um artigo que foi publicado na revista Interface Science intitulado "Stability and Dissociation of Quadruple Junctions in Polycrystals".

Trata-se de uma análise termodinâmica sobre a evolução de junções entre quatro interfaces que se intersectam numa linha. Esta configuração é geralmente instável, dissociando-se em duas junções de três interfaces (junções triplas), mas pode, em certos casos, permanecer estável durante algum tempo até atingir uma configuração em que a estabilidade não é mais possível. Estas junções formam-se transitoriamente na evolução de estruturas celulares, por exemplo em policristais e em espumas.

PLASMAS COLOIDAIS

Prof. David P. Resendes
Departamento de Fisica, I.S.T.
Coordenador Europeu da Rede "Plasmas Coloidais"
Original Submetido em: 24 de Janeiro de 1995

Plasmas coloidais constituem uma subarea emergente da física dos plasmas. O estudo destes sistemas, teve origem na física espacial com o estudo de vários aspectos da dinâmica de grãos carregados numa tentativa de compreender alguma fenomenologia complexa ocorrendo em plasmas astrofísicos. Contudo, um grande número de observações experimentais recentes revelaram a presença de grãos carregados em atmosferas terrestres e extra-terrestres bem como nalguns equipamentos laboratoriais e industriais. Na astrofísica os grãos têm um papel importante na física, química e na dinâmica de nuvens interestrelares, no processo de formação de estrelas e planetas bem como na expansão do invólucro de novas e supernovas. No sistema solar, plasmas coloidais ocorrem nos cometas e na magnetosfera de todos os planetas exteriores (Júpiter, Saturno, Urano e Neptuno). A interacção de anéis planetários com a magnetosfera (produção plásmica, absorção e transporte) bem como a ionosfera (injecção de massa e correntes) são fenómenos intensamente estudados. A nível terrestre, tais grãos carregados são importantes na física e evolução da mesosfera, na interacção de aerossois na alta atmosfera, na propagação de ondas

electromagnéticas e na formação de relâmpagos. Investigação laboratorial básica inclui efeitos observados em reactores de fusão, cristalização de suspensões coloidais, transições de fase e fenomenologia crítica. Em fins de Janeiro reuniram-se no Instituto Superior Técnico em Lisboa os membros responsáveis da Rede de Investigação Europeia intitulada "Plasmas Coloidais" para definir as questões mais importantes e uma estratégia de colaboração concertada a nível europeu para os próximos dois anos. A rede é constituída por seis laboratórios para além do IST, nomeadamente o Rutherford Appleton Laboratory (RAL), as Universidades de Oxford, Napoli e Tromso, e Bochum, e o Max Planck Institute. Do IST, para além do autor esteve presente o Prof. Tito Mendonça do Dept. de Física. Neste artigo, serão muito sumáriamente abordados os avanços mais recentes e os problemas mais prementes surgidos nesta reunião acerca desta nova área da física dos plasmas.

Um plasma coloidal pode definir-se de um modo pouco preciso como um plasma com uma fase dispersa de objectos sólidos (grãos ou poeiras). Típicamente os grãos variam desde uma pequena fracção de micron podendo ir até um centímetro de tamanho e com cargas eléctricas da ordem dos 10^3 a 10^4 cargas electrónicas. Plasmas coloidais diferem doutros plasmas em pelo menos três aspectos essenciais: 1) As cargas nos grãos não possuem um valor constante mas são determinadas pelas propriedades das próprias partículas e pelas propriedades do plasma envolvente. As cargas são portanto variáveis independentes do sistema. 2) Os grãos encontram-se envolvidos por partículas do plasma de modo que fortes efeitos não lineares são importantes na vizinhança dum grão. Daí que grãos são sítios de fenómenos fortemente não lineares e bastante mais estáveis que solitões, cavitões, etc. 3) Os efeitos colectivos produzidos pelos grãos nos plasmas possuem um tempo de vida longo o que significa que podem ser fontes eficientes de movimentos colectivos excitados em plasmas.

Em astrofísica o efeito de grãos interestrelares na propagação de ondas de choque através de nuvens interestrelares continua a ser uma área activa de investigação. O amortecimento de flutuações de alta frequência, os efeitos na química interestrelar via interacções gás-grão e efeitos electromagnéticos mediados pela inércia dos grãos através do campo magnético constituem alguns dos fenómenos de interesse. Utiliza-se uma abordagem MHD multi-fluidos em que os grãos são tratados como diferentes fluidos interactivos (consoante a sua carga). Reacções químicas são incorporadas no código. O efeito dos grãos é suavizar a estrutura da onda de choque originando temperaturas mais baixas. Um dos objectivos futuros é alargar o âmbito do trabalho para se tratar regiões gasosas de maior densidade para se poder descrever choques de acreção durante as primeiras etapas de formação de estrelas e desse modo obter sinais identificativos destes eventos invisíveis directamente por obscuração dos grãos interestrelares.

Nas aplicações ao sistema solar destaca-se a interacção entre anéis planetários, em particular a componente fina de grãos e o campo magnestosférico, plasma e ionosfera. Neste contexto, há uma variedade rica de física a explorar: a física do processo de carga dos grãos, focagem electrostática, bem como processos plásmicos como a velocidade crítica de ionização, "pick-up" de electrões e iões pelo campo magnético corrotativo, isotropização do plasma e termalização entre os vários componentes. Para além destes processos microscópicos, estão a ser abordados também processos colectivos como o arrastamento do tubo de fluxo associado a correntes de grãos. A importância deste efeito nas magnetosferas dos planetas exteriores será abordada.

A nível terrestre, prossegue-se a uma análise de plasmas coloidais na presença duma componente neutra significativa. Processos físicos como fricção, gravidade, colisões entre iões e componentes neutros, bem como recombinação à superfície de grãos e o efeito fotoeléctrico estão a ser sistematicamente estudados. De elevado interesse é o processo de carga de grãos, gotículas de água e flocos de neve - estudos aplicáveis às áreas de difusão de ondas em nuvens e o relampejar atmosférico. No contexto industrial (e laboratorial) geram-se grãos ou poeiras em descargas de rádio frequência utilizadas no processamento plásmico de circuitos integrados. Os grãos subsequentemente causam efeitos poluidores nos circuitos. O mecanismo de formação de grãos nestes processos industriais começa por uma etapa de nucleação em que se formam "cristalitos". Depois segue-se uma coagulação que dá origem a partículas maiores. A etapa final de crescimento realiza-se à custa de deposição na superfície de modo a formarem-se os grãos amorfos. Como consequência do potencial eléctrico na câmara de processamento os grãos formam nuvens localizadas. Daí que o controlo da formação e localização de grãos em plasmas é crucial em muitas tecnologias industriais e requer um conhecimento não só da física dos plasmas básica como também da química que é relevante em astrofísica.

Nos anos 40, Landau demonstrou que um sistema de grãos carregados, de determinada densidade, possui uma energia interna mais baixa se este se organizar numa estrutura regular em rede. Quando a razão entre a energia potencial coulombiana e a energia cinética dum sistema de partículas carregadas excede um valor crítico $G_c = 170$ forma-se uma rede coulombiana. Dado que o plasma tem um efeito de blindagem sobre o campo das partículas, a condição de solidificação é valida apenas quando a distância entre partículas é menor ou igual à distância de Debye. Experiências com suspensões electrolíticas confirmaram esta ideia. Contudo, pensava-se que um cristal plásmico só se poderia formar em condições de microgravidade, no espaço por exemplo. Recentemente, realizaram-se observações de camadas de partículas levitadas no invólucro de descargas de rádio frequência de Argon. Por observação microscópica e difusão laser pode confirmar-se que estas camadas encontravam-se organizadas em estruturas regulares para dados parâmetros da descarga. A título de exemplo, observou-se grãos com raios de aproximadamente 10 microns organizados num rede coulombiana hexagonal com uma distancia entre grãos de cerca de 880 microns. A carga dos grãos, medida pela sua resposta ressonante a um campo periódico externo, é da ordem dos -20×10^4 cargas electrónicas. Estes sistemas são extremamente interessantes porque permitem o estudo de líquidos e sólidos bem como transições de fase praticamente a olho nu.

Os desafios imediatos consistem no crescimento controlado e caracterização dos respectivos diagramas de fase e no estudo dos modos próprios destes sistemas. Estes novos cristais diferem dum modo essencial dos cristais convencionais por duas razões; em primeiro lugar porque as cargas dos grãos são variáveis independentes e em segundo lugar porque estes sistemas são sistemas abertos, isto é requerem um influxo de energia para manterem a estrutura cristalina. Isto acarreta implicações tanto práticas com teóricas. Do ponto de vista das aplicações, estes novos materiais podem apresentar propriedades úteis até agora desconhecidas. Do ponto de vista teórico tais cristais exemplificam sistemas simples de estruturas coerentes, ou seja estruturas do tipo que ocorrem nos seres vivos.

NOVOS MATERIAIS PARA APLICAÇÕES EM ENGENHARIA

Rogério Colaço
Dep^{to} de Engenharia de Materiais, IST
Original Submetido em: 3 de Fevereiro de 1995

Por uma questão de sistematização, é comum dividirem-se os materiais para aplicações em engenharia em, pelo menos, três classes: polímeros, cerâmicos e metais. Destas três classes de materiais, os metais foram os que mais condicionaram a evolução das sociedades humanas durante os últimos 5000 anos e, por isso, os antropólogos recorrem aos termos Idade do Cobre, Idade do Bronze e Idade do Ferro para classificar os estados de desenvolvimento das civilizações e para fazer a distinção entre a era modema e o neolítico (Idade da Pedra). Desde a Idade do Cobre (cerca de 3800 AC) até meados do século passado, o domínio das técnicas da extracção dos metais, da fundição e da forjagem, de importância estratégica vital, era pertença dos mestres artífices que, cuidadosamente, transmitiam os conhecimentos acumulados ao longo dos anos aos seus melhores aprendizes. Contudo, os artífices, independentemente da sua perícia, não sabiam porque é que a lâmina da espada, quando aquecida até ao rubro e enfiada numa tina de água ficava dura, frágil e resistente e, quando deixada durante a noite sob as brasas da forja, ficava macia e fácil de deformar, pelo martelo e bigorna, na manhã seguinte. A revolução científica do século XVII e a revolução industrial do século XVIII não se refletiram de imediato sobre as técnicas metalúrgicas. Se bem que em 1627 Jousse faça as primeiras observações com carácter científico das propriedades dos metais e, por volta de 1722, Réaumur tente relacionar as propriedades de um ferro fundido com a estrutura que observa com o auxílio de um microscópio [1], a verdade é que "durante os séculos XVII e XVIII os alquimistas não falavam com os ferreiros" como refere G. Liedl [2]. É apenas em 1866 que Henry Clifton Sorby se apercebe que a textura da superfície de fractura dos aços depende dos tratamentos térmicos a que estes haviam sido submetidos e da sua composição química exacta. Após polimento e contrastação da superfície, Clifton Sorby observa pela primeira vez a microestrutura metalográfica do aço e descreve a perlite. São os trabalhos de Clifton Sorby que estão na origem da metalurgia física ou, mais genericamente, da ciência dos materiais, tal como hoje são entendidadas [3]

Nos cerca de 100 anos que se seguiram a Clifton Sorby até aos nossos dias, o desenvolvimento de uma série de novos instrumentos de análise, como os microscópios electrónicos de transmissão e de varrimento e o difractómetro de raios-X, permitiu aos cientistas aperceberem-se da hierarquia de níveis estruturais existentes nos materiais e correlacionarem essas características estruturais com a maioria das propriedades observadas. O crescente domínio do binómio estrutura/propriedades e o desenvolvimento das tecnologias de produção e de análise fez com que o desenvolvimento da ciência e da engenharia de materiais se tornasse um processo de feedback positivo: novos materiais permitiram a construção de novos equipamentos, que permitiram "descobrir" novas características e que "criaram" novas necessidades, que conduzi-

ram ao aparecimento de novos materiais ou de materiais com novas características.

A evolução da ciência e da engenharia de materiais, durante as últimas décadas, tem sido de tal forma rápida que, hoje em dia, dizer-se que que os metais são dúcteis e bons condutores, que os cerâmicos são frágeis e isolantes ou que os polímeros são pouco densos, isolantes e pouco resistentes começa a deixar de ter sentido. Os cerâmicos supercondutores e semicondutores, as ligas metálicas leves, os metais orgânicos [4] ou os compósitos (híbridos que reunem as "melhores" características dos materiais que os constituem) são alguns dos exemplos destes novos materiais cujas propriedades não se "encaixam" na classificação tradicional.

Muitos destes novos materiais tornaram-se indispensáveis ao funcionamento das sociedades modernas e alteraram radicalmente o modo de vida das populações. Os cerâmicos semicondutores permitiram a substituição do tubo de vácuo e originaram o espantoso desenvolvimento da microelectrónica, as superligas metálicas, que suportam sem perdas significativas das suas propriedades mecânicas temperaturas até 1600°C, tornaram quase banais os voos superssónicos e as missões espaciais, os polímeros sintéticos mais ou menos sofisticados que nos rodeiam numa enorme diversidade de aplicações e as fibras ópticas que estão a originar uma nova "revolução" da indústria de telecomunicações são alguns dos (muitos) exemplos possíveis. Outros novos materiais, apresentam propriedades que abrem perspectivas interessantes prevendo-se o alargamento da sua utilização a curto/médio prazo. Exemplos disso são os vidros metálicos, sintetizados pela primeira vez por Pol Duwez no início dos anos sessenta [5]. Os vidros metálicos, obtidos submetendo algumas ligas metálicas a taxas de arrefecimento entre 10^5 e 10^{10} K/s, apresentam elevadas resistências mecânicas e características magnéticas especiais, sendo crescentemente utilizados quer como fibras de reforço de compósitos quer em aplicações que tiram partido do facto do seu campo coercivo ser excepcionalmente baixo (da ordem de alguns milioersteds) [6]. Outro exemplo, mais recente e ainda em fase de desenvolvimento, são os nanocompósitos. Estes materiais são obtidos manipulando pós cerâmicos ou metálicos com dimensões compreendidas entre 1 e 50 nanómetros e apresentam, de uma forma geral, uma melhoria significativa das propriedades mecânicas e magnéticas, entre outras, devido à possibilidade de "construção" da microestrutura, de forma controlada, desde escalas quase atómicas [7].

Este "Big Bang" de novos materiais originou já a proposta de designação de *Idade dos Novos Materiais (Advanced Materials Age)* para a era em que vivemos [3]. Embora a sugestão tenha partido de cientistas de materiais, a verdade é que a existência deste largo (e crescente) espectro de materiais disponíveis, introduziu alterações radicais no tipo de equipamentos que podem ser construidos, no seu design e na metodologia de selecção de materiais para projecto. Uma vez que a relação unívoca existente entre o equipamento a ser fabricado e o material utilizado deixou de fazer sentido, os engenheiros deparam-se, com dois novos problemas:

- Como seleccionar racionalmente o material a utilizar para uma nova aplicação?
- Quando é que um material tradicional utilizado numa determinada aplicação deverá ser substiuido por um novo material?

A resposta a estas duas questões torna necessária a introdução do conceito de "adequação ao uso" [8]. Neste conceito aparecem como factores a considerar na selecção de materiais não só as suas propriedades, mas também factores como o

preço, o processo de fabrico, a durabilidade, o desempenho em serviço, a facilidade de reparação, o design e um factor de crescente importância que é o impacto ambiental e a facilidade de reprocessamento ou reciclagem do material (recorde-se as recentes campanhas publicitárias em torno dos automóveis 100% recicláveis ou dos detergentes "verdes"). A introdução deste conceito implica que a selecção de materiais se torne necessariamente uma tarefa multidisciplinar, de modo a que os diversos aspectos da escolha possam ser levados em consideração.

Esta necessidade de perspectivar um determinado material considerando as suas múltiplas dimensões (propriedades, processo de fabrico, preço, etc.) tem como consequência que alguns dos novos materiais sejam "colocados na prateleira" após o entusiasmo que se segue à sua descoberta. Dois exemplos disso são as ligas com memória de forma e os cerâmicos supercondutores de alta temperatura crítica (CSC). O efeito de memória de forma foi pela primeira vez observado numa liga TiNi em meados dos anos 50 [9], tendo sido explicado cerca de 10 anos mais tarde, por Lange e Zijderveld [10], com base na existência de transformações de fase reversíveis e reprodutíveis (transformações termoeslásticas) que permitiam à liga recuperar a sua forma inicial após ter sido deformadas plasticamente, mediante um simples aquecimento. Nos anos que se seguiram ao trabalho de Lange e Zijderveld surgiram inúmeros resultados de investigação sobre este tipo de ligas, tendo sido sugeridas inúmeras possibilidades para a sua utilização. Hoje em dia a utilização das ligas com memória de forma limita-se a pouco mais do que o fabrico de pequenas curiosidades como "a-colher-que-se-endireita-quando-introduzida-na-chávena-de-chá". A razão para tal prende-se essencialmente com o facto das vantagens comparativas das ligas com memória de forma ser pouco significativa face a materiais tradicionais, na maioria das possíveis aplicações, e o seu custo ser relativamente elevado. O caso dos cerâmicos supercondutores é um pouco diferente. A descoberta da supercondutividade para temperaturas da ordem dos a 35 K numa liga cerâmica Ba-La-Cu-O por Bednorz e Muller em 1986 [11], foi talvez das descobertas que maior agitação provocou na comunidade científica nos últimos anos, tendo valido o prémio Nobel a estes dois investigadores. Uma vez que se previa que os supercondutores revolucionassem as tecnologias da electrónica, dos transportes (devido ao efeito de exclusão de campo magnético aplicado que os CSC apresentam é possível construir comboios que "levitam sobre os carris"), dos sistemas de potência, etc., foram feitos avultados investimentos em I&D nestes materiais e, em 1987, a temperatura crítica dos CSC já tinha ultrapassado os 90 K (numa liga Y-Ba-Cu-O que apresentava uma temperatura crítica 93 K). Hoje, cerca de 10 após a descoberta de Bednorz e Muller, o entusiasmo em volta dos CSC "arrefeceu" um pouco. As dificuldades de produção dos CSC e a sua extrema fragilidade, já para não mencionar o facto da temperatura crítica ainda não ter ultrapassado os 125 K, colocam importantes obstáculos à sua utilização generalizada a curto prazo.

Por outro lado é preciso recordar que os desenvolvimentos da ciência e engenharia de materiais não tem como produto apenas o aparecimento de novos materiais: tem permitido também alterações das propriedades dos materiais tradicionais mediante o desenvolvimento de novas tecnologias. Por exemplo, o desenvolvimento das tecnologias de superfícies (tratamentos superficiais por laser, CVD, PVD, nitroração iónica, etc.) permitiu, entre outras coisas, aumentos substanciais da resistências ao desgaste, à corrosão e à oxidação de materiais tradicionais, sem que o processo ou o

custo de fabrico sejam significativamente alterados. Este factor pode ser decisivo e fazer com que um novo material seja preterido por um material tradicional numa determinada aplicação: Uma vez que as tecnologias dos materiais tradicionais são, de um modo geral, melhor dominadas, melhorar as propriedades de um material já utilizado implica, normalmente, um menor esforço de reconversão do processo de fabrico, do que a sua substituição por um novo material.

Em conclusão poderá dizer-se que o desenvolvimento da ciência e da engenharia de materiais fez com que a oferta de novos materiais e de materiais com novas propriedades aumentasse extraordinariamente. Sendo expectável que este "Big Bang" de materiais continue, torna-se necessário que algum esforço de I&D seja canalizado de modo a assimilar esta tão grande diversidade, quer em termos de selecção racional de materiais quer em termos de desenvolvimento de tecnologias de produção de novos materiais economica e ambientalmente viáveis.

REFERENCIAS

1. Tylecote, R.F., *A History Of Metallurgy*. 1st ed. The Metals Society, 1976.
2. Liedl, G., *Scienific American*, **255** (4), p. 105, 1986.
3. Eagar, *T., Advanced Materials & Processes*, **6**, p. 25, 1991.
4. Brice, M. and L. Murphy, *Nature*, **309**, p. 119, 1984.
5. Duwez, P., R. Willens, and W. Clement, *Nature*, **187**, p. 809, 1960.
6. Johnson, W.L., *Metallic Glasses*, in *Metals Halldbook*, ASM International, Vol. **18**, p. 804, 1992.
7. Brook, R.J. and R.A.D. Mackenzie, *Composite Materials*, **27**, p. 27, 1993.
8. Faria, L., *Ciência e Tecnologia dos Materiais (revista da SPM)*, **1**, p. 7, 1994.
9. Hansen, M. and K. Anderko, *Constitution of Bynaly Alloys*. 2nd ed. McGraw-Hill Book Company, 1958.
10. Lange, R.G. and J.A. Zijderveld, J. *Applied Physics*, **39** (5), p. 2195, 1968.
11. Bednorz, J.G. and K.A. Muller, Z. *Phys. B-Condensed Matter*, **64**, p. 189, 1986.

Palavras chave: biomonitores, contaminação natural, corrosividade atmosférica, impacto salino, materiais, salinidade troposférica.

SALINIDADE ATMOSFÉRICA: UM VECTOR NATURAL DE RISCO

A.M.G. Pacheco, A.J. Sousa, R. Figueira, C. Branquinho, F. Catarino

Original Submetido em: 3 de Março de 1994

RESUMO

A presente série de dois artigos aborda o problema da intrusão e deposição de sal marinho nas áreas terrestres, um tópico de contaminação ambiental que aparece frequentemente desvalorizado face a outras cargas naturais ou antropogénicas. Nesta primeira parte, faz-se uma breve revisão das consequências tecnico-económicas da salinidade atmosférica, centrada no respectivo impacto sobre os materiais de Engenharia e sobre a generalidade das infra-estruturas produtivas; na segunda parte, descrevem-se as primeiras etapas do processo de selecção e avaliação de epifitos criptogâmicos para eventual utilização como biomonitores da densidade de deposição salina na litosfera.

ABSTRACT

Deleterious effects of airborne salinity are currently observed on man-made structures, vegetable organisms (crops and natives) and soil/water resources: to state only a few, such effects include accelerated degradation of materials and various contributions to land desertification, namely through salt-assisted deforestation, aquifer contamination and direct soil salinizaton. This article outlines some actual and potential hazards associated with salt-laden atmospheres and briefly reviews the economic impact of chloride-induced atmospheric corrosion.

RISCO SALINO

Com um fluxo troposférico estimado em 10^9(-10^{10}) t/ano [1,2], o sal marinho constitui-se no maior conjunto de material fragmentário em circulação na atmosfera, atingindo quase 40% do total admitido para todas as partículas – primárias e secundárias – de todas as origens – naturais e artificiais – cuja emissão deverá ultrapassar 2600 Mt/ano [3,4]; parte significativa do sal acaba por ser dispersada sobre as massas terrestres mediante processos de deposição seca e húmida, sendo que os primeiros poderão representar cerca de 3/4 do fluxo reentrante total [5]. Indispensável ao equilíbrio ambiental dos ecossistemas costeiros e vector de biodiversidade e zonagem nos mesmos [6-14], a salinidade atmosférica não deixa de ser um factor de risco para os materiais (sobretudo metálicos), a fito-sanidade (vegetação e culturas) e a qualidade dos solos e/ou recursos hídricos.

As orlas costeiras têm um peso decisivo na geografia humana e económica a nível mundial: aí se encontram fixados importantes segmentos demográficos, e aí se encontra implantada grande parte do aparelho produtivo e do equipamento social; acresce que, embora a respectiva agressividade seja variável, as atmosferas marinhas são, em regra, bastante severas para com as estruturas industriais-urbanas. Estes factos deveriam levar, por si sós, a que o impacto salino viesse a ser sistemática e convenientemente considerado nos projectos envolvendo tais áreas, mas não só: a influência marítima não se circunscreve às regiões periféricas e pode estender-se muito para o interior [14], chegando autores de vários quadrantes a referir centenas [15,16] ou mesmo milhares de quilómetros [17], isto para não falar da especificidade dos sistemas insulares [18-20]. Nestas condições, a avaliação e previsão do risco salino afigura-se determinante para uma adequada selecção de materiais e plantas, em particular, e para qualquer estratégia integrada de protecção, reabilitação e harmonização de áreas sensíveis, donde, no geral, para uma mais equilibrada gestão de espaços/recursos naturais e um melhor ordenamento do território.

IMPACTO SALINO

Uma pálida imagem da relevância (negativa) da deposição salina na litosfera poderá ser obtida mediante consideração, por exemplo, do respectivo impacto sobre os materiais metálicos [§], uma vez que a degradação atmosférica responde por mais de metade dos custos totais da Corrosão [21]. Os números dis-

[§] Muitos outros exemplos poderiam ser considerados: ainda recentemente, através do respectivo programa específico de investigação e desenvolvimento ambiental (ENVIRONMENT, 1991-94), a União Europeia indiciava a salinidade como um dos factores abióticos de desertificação na área mediterrânica.

poníveis são, no mínimo, impressionantes: desde a elaboração do estudo NBS-Battelle [22] que nos países desenvolvidos se admite, em média, 3.5% do respectivo PNB para valor total daqueles custos... Saliente-se que, a despeito de algumas estimativas mais conservadoras, tanto os EUA [23] como a CEE [24] ainda aceitam o estimador global (4.2% do PNB) decorrente do referido estudo. Em Portugal, a situação não se encontra avaliada, muito embora não deva ser mais favorável, isto porque:

i) quer no Continente (extensão da costa, regime de ventos) quer, obviamente, nas Ilhas, faz-se sentir uma forte influência oceânica;

ii) a assimetria no desenvolvimento litoral-interior leva a que a geografia socio-económica seja predominantemente costeira;

iii) nem a Administração Pública nem as Empresas estarão porventura sensibilizadas para a potencial redução nas despesas públicas/privadas resultante da implementação criteriosa de tecnologia anticorrosiva, redução essa que se crê poder atingir 40% da factura total de Corrosão [25].

Embora as perdas atmosféricas não se encontrem desagregadas por factores de risco, parece evidente que a parcela imputável à indução salina deverá responder por parte significativa da factura: não é por acaso que a taxa de deposição de cloreto é uma das três variáveis primárias de avaliação e classificação da corrosividade atmosférica – veja-se [26], por exemplo – com as agravantes de o sal possuir:

i) uma fonte deslocalizada, permanente e de potência incontrolável;

ii) uma quase auto-suficiência na criação/manutenção de filmes de electrólito, decorrente das características higroscópicas e deliquescentes do aerosol marinho [27-29], o que remete para um abaixamento considerável do limiar de risco (humidade crítica) para corrosão significativa [30-32];

iii) uma agressividade específica para certos materiais e/ou estruturas, cuja deterioração coloca sérios problemas tecnico-económicos ao nível qualitativo e/ou quantitativo: veja-se, por exemplo, o caso dos aços patináveis – metais muito interessantes do ponto de vista da Engenharia/ /Economia/Ecologia (alta resistência, boa formabilidade, baixa liga, auto-protecção, reduzida manutenção), mas com fraco desempenho em atmosferas cloretadas [33-35] – ou do betão armado – provavelmente o material de Engenharia com custos mais elevados em termos de Corrosão [25];

iv) uma série de preocupantes sinergias com poluentes de enxofre e azoto, e com a precipitação ácida visível ou oculta [36-50].

AVALIAÇÃO DO FLUXO SALINO

Apesar dos seus efeitos directos e indirectos, a contaminação salina tem merecido um tratamento inferior ao que vem sendo reservado a outras formas de poluição (gases, poeiras): esta situação – que não parece aceitável ainda que se invoque tratar-se de um vector natural – poderá ter origem na fraca elasticidade dos modelos empíricos e/ou determinísticos de dispersão, e em limitações tecnico-económicas das redes clássicas de amostragem. Acresce que, no primeiro caso, estaríamos mesmo perante um falso argumento: risco natural não significa, de todo, risco menor, a não ser que se considerem igualmente menores os riscos sísmico e vulcânico, o potencial de auto-ignição dos ecossistemas, ou a emissão não-antropogénica de compostos de enxofre e azoto [51-56]; já o(s) segundo(s) aspecto(s) se prende(m) mais com insuficiências materiais

na modelização da densidade de deposição salina, agravadas pela extrema variabilidade inerente à produção, transporte e distribuição do aerosol marinho.

O emprego de plantas como indicadores de salinidade poderá levar a que, no futuro, aquelas redes venham a ser operadas de um modo flexível, descentralizado e ecológico. Com efeito, a substituição dos captadores físicos por biomonitores perspectiva apreciáveis vantagens, desde a possibilidade de refinamento contínuo da malha de amostragem e de replicação amostral praticamente ilimitada, até à diminuição nos encargos de instalação, manutenção e operação relativamente às estações tradicionais, elas próprias algo intrusivas em termos paisagísticos. De resto, as óbvias limitações no mapeamento salino com base nestas últimas poderão estar na origem do fraco desempenho que vem sendo atribuído aos modelos disponíveis para a intrusão/dispersão de sal, os quais se ressentem da escassez de resultados de campo mesmo nos casos em que a logística não parece ser excessivamente pesada [57].

Na segunda parte deste trabalho, serão apresentadas e discutidas as primeiras fases do estudo que vem sendo efectuado sobre epífitos criptogâmicos, enquanto candidatos a indicadores de intrusão salina atmosférica e monitores da respectiva densidade de deposição terrestre.

REFERÊNCIAS

[1] BLANCHARD, D. C. 1963. The electrification of the atmosphere by particles from bubbles in the sea. *Prog. Oceanog.* **1**, 71-202.

[2] PETRENCHUK, O. P. 1980. On the budget of sea salts and sulphur in the atmosphere. *J. geophys. Res.* **85**, 7437-7444.

[3] ROBINSON, E. & ROBBINS, R. C. 1971. *Emission, Concentration and Fate of Particulate Atmospheric Pollutants (Final Report – SRI Project SCC-8507)*. Stanford Research Institute, Menlo Park CA.

[4] FENNELLY, P. F. 1975. Primary and secondary particulates as pollutants – A literature review. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **25**, 697-704.

[5] EDNEY, E. O., STILES, D. C., CORSE, E. W., WHEELER, M. L., SPENCE, J. W., HAYNIE, F. H. & WILSON JR., W. E. 1988. Field study to determine the impact of air pollutants on the corrosion of galvanized steel. *Materials Performance* **27**(3), 47-50.

[6] WELLS, B. W. & SHUNK, I. V. 1938. Salt spray: an important factor in coastal ecology. *Bull. Torrey Bot. Club* **65**, 485-492.

[7] OOSTING, H. J. & BILLINGS, W. D. 1942. Factors affecting vegetational zonation on coastal dunes. *Ecology* **23**, 131-142.

[8] BOYCE, S. G. 1954. The salt spray community. *Ecol. Monog.* **24**, 29-87.

[9] LEWIS, J. R. 1964. *The Ecology of Rocky Shores*. Hodder and Stoughton, London.

[10] BROWN, D. H. & DI MEO, J. A. 1972. Influence of local maritime conditions on the distribution of two epiphytic lichens. *Lichenologist* **5**, 305-310.

[11] WAISEL, Y. 1972. *Biology of Halophytes*. Academic Press, New York.

[12] BATES, J. W. & BROWN, D. H. 1974. The control of cation levels in seashore and inland mosses. *New Phytol.* **73**, 483-495.

[13] FLETCHER, A. 1976. Nutritional Aspects of Marine and Maritime Lichen Ecology, in *Lichenology: Progress and Problems*, Ed. D. H. Brown, D. L. Hawksworth & R. H. Bailey, Academic Press, London, 359-384.

[14] NASH III, T. H. & LANGE, O. L. 1988. Responses of lichens to salinity: concentration and time-course relationships and variability among Californian species. *New Phytol.* **109**, 361-367.

[15] MACINTYRE, F. 1974. The top millimeter of the ocean. *Scientific American* **230**(5), 62-77.

[16] MCWILLIAMS, E. L. & SEALY, R. L. 1987. Atmospheric chloride: its implication for foliar uptake and damage. *Atmospheric Environment* **21**, 2661-2665.

[17] ROZENFELD, I. L. 1972. *Atmospheric Corrosion of Metals*. NACE, Houston.

[18] DOYLE, D. P. & WRIGHT, T. E. 1982. Rapid methods for determining atmospheric corrosivity and corrosion resistance, in *Atmospheric Corrosion*, Ed. W. H. Ailor, John Wiley and Sons, New York, 227-243.

[19] PEREZ, F. C. 1984. Atmospheric corrosion of steel in a humid tropical climate – Influence of pollution, humidity, temperature, solar radiation and rainfall. *Corrosion* **40**, 170-175.

[20] BALLANCE, J. A. & DUNCAN, J. R. 1985. Wind-borne transport and deposition of sea-salt in New Zealand. *New Zealand J. Technol.* **1**, 239-244.

[21] HAAGENRUD, S. E. 1984. Mathematical modelling of atmospheric corrosion and environmental factors, in *NATO ARW on Problems in Service Life Prediction of Building and Construction Materials*, Paris (Preprint).

[22] PAYER, J. H., BOYD, W. K., DIPPOLD, D. G. & FISHER, W. H. 1980. NBS-Battelle cost of corrosion study ($70 billion !) – Parts 1-7. *Materials Performance* **19**(5, 6, 7, 8, 9, 10, 11), 34, 19-20, 17-18, 40-41, 51-53, 27-28, 32-34.

[23] CHAWLA, S. K., ANGUISH, T. & PAYER, J. H. 1990. Microsensors for corrosion control. *Materials Performance* **29**(5), 68-74.

[24] CABRILLAC, C., LEACH, J. S. L., MARCUS, P. & POURBAIX, A. 1987. The cost of corrosion in the EEC. *Metals and Materials* **3**(9), 533-536.

[25] FASULLO, E. J. 1992. Infrastructure: the battlefield of corrosion, in *Corrosion Forms and Control for Infrastructure (ASTM STP 1137)*, Ed. V. Chaker, ASTM, Philadelphia, 1-16.

[26] DEAN, S. W. 1993. Classifying atmospheric corrosivity – A challenge for ISO. *Materials Performance* **32**(10), 53-58.

[27] ORR, C., HURD, F. K. & CORBETT, W. J. 1958. Aerosol size and relative humidity. *J. Colloid Sci.* **13**, 472-482.

[28] COHEN, M. D., FLAGAN, R. C. & SEINFELD, J. H. 1987. Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 3. Solute nucleation. *J. phys. Chem.* **91**, 4583-4590.

[29] SHAW, M. A. & ROOD, M. J. 1990. Measurement of the crystallization humidities of ambient aerosol particles. *Atmospheric Environment* **24A**, 1837-1841.

[30] DULY, S. J. 1950. The corrosion of steel by sea salt of given moisture content. *J. Soc. Chem. Ind.* **69**, 304-306.

[31] CHANDLER, K. A. 1966. The influence of salts in rusts on the corrosion of the underlying steel. *Br. Corros. J.* **1**, 264-266.

[32] EVANS, U. R. & TAYLOR, C. A. J. 1974. Critical humidity for rusting in the presence of sea salt. *Br. Corros. J.* **9**, 26-28.

[33] RAZVAN, A. & RAMAN, A. 1986. Morphology of rust phases formed on naturally weathered weathering steels in bridge spans. *Pract. Met.* **23**, 223-236.

[34] RAMAN, A. 1988. Atmospheric corrosion problems with weathering steels in Louisiana bridges, in *Degradation of Metals in the Atmosphere (ASTM STP 965)*, Ed. S. W. Dean & T. S. Lee, ASTM, Philadelphia, 16-29.

[35] ALBRECHT, P. 1992. Corrosion control of weathering steel bridges, in *Corrosion Forms and Control for Infrastructure (ASTM STP 1137)*, Ed. V. Chaker, ASTM, Philadelphia, 108-125.

[36] JOHNSTONE, H. F. & MOLL, A. J. 1960. Formation of sulphuric acid in fogs. *Ind. Engng Chem.* **52**, 861-863.

[37] CHENG, R. T., CORN, M. & FROHLIGER, J. O. 1971. Contribution to the reaction kinetics of water soluble aerosols and sulphur dioxide in air at ppm concentrations. *Atmospheric Environment* **5**, 987-1008.

[38] CLARKE, A. G. & RADOJEVIC, M. 1983. Chloride ion effects on the aqueous oxidation of SO_2. *Atmospheric Environment* **17**, 617-624.

[39] CLARKE, A. G. & WILLIAMS, P. T. 1983. The oxidation of sulphur dioxide in electrolyte droplets. *Atmospheric Environment* **17**, 607-615.

[40] CASS, G. R. & SHAIR, F. H. 1984. Sulfate accumulation in a sea breeze/land breeze circulation system. *J. geophys. Res.* **89**, 1429-1438.

[41] CLARKE, A. G. & RADOJEVIC, M. 1984. Oxidation rates of SO_2 in sea-water and sea-salt aerosols. *Atmospheric Environment* **18**, 2761-2767.

[42] EATOUGH, D. J., ARTHUR, R. J., EATOUGH, N. C., HILL, M. W., MANGLESON, N. F., RICHTER, B. E. & HANSEN, L. D. 1984. Rapid conversion of SO_2 to sulfate in a fog bank. *Envir. Sci. Technol.* **18**, 855-859.

[43] GERTLER, A. W., MILLER, D. F., LAMB, D. & KATZ, U. 1984. SO_2 and NO_2 reactions in cloud droplets, in *Chemistry of Particles, Fogs, and Rain (Vol. 2)*, Ed. J. L. Durham, Ann Arbor Science, Ann Arbor MI, 131-160.

[44] CLEGG, S. L. & BRIMBLECOMBE, P. 1985. Potential degassing of hydrogen chloride from acidified sodium chloride droplets. *Atmospheric Environment* **19**, 465-470.

[45] CLEGG, S. L. & BRIMBLECOMBE, P. 1985. The solubility of methanesulphonic acid and its implications for atmospheric chemistry. *Environ. Technol. Lett.* **6**, 269-278.

[46] MILLER, D. F., LAMB, D. & GERTLER, A. W. 1987. SO_2 oxidation in cloud drops containing NaCl or sea salt as condensation nuclei. *Atmospheric Environment* **21**, 991--993.

[47] BOULTON, L. H., MILLER, N. A. & SANDERS, M. C. 1988. Atmospheric corrosion performance of welded stainless steels. *Br. Corros. J.* **23**, 117-121.

[48] BABOIAN, R. 1992. Synergistic effects of acid deposition and road salts on corrosion, *Corrosion Forms and Control for Infrastructure (ASTM STP 1137)*, Ed. V. Chaker, ASTM, Philadelphia, 17-29.

[49] HULTBERG, H. & GRENNFELT, P. 1992. Sulphur and seasalt deposition as reflected by throughfall and runoff chemistry in forested catchments. *Environ. Pollut.* **75**, 215-222.

[50] BRIMBLECOMBE, P. 1994. Long-term changes in elemental deposition at the earth's surface. *Environ. Pollut.* **83**, 81-85.

[51] BOLIN, B. 1979. On the role of the atmosphere in biogeochemical cycles. *Quart. J. Roy. met. Soc.* **105**, 25-42.

[52] CULLIS, C. F. & HIRSCHLER, M. M. 1980. Atmospheric sulphur: natural and man-made sources. *Atmospheric Environment* **14**, 1263--1278.

[53] ANDREAE, M. O. & RAEMDONCK, H. 1983. Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: a global view. *Science* **221**, 744-747.

[54] MÖLLER, D. 1984. On the global natural sulphur emission. *Atmospheric Environment* **18**, 29-39.

[55] PACHECO, A. M. G. 1988. The impact of biogenic fluxes into the global sulphur budget: a Nature's harpoon, in *Microbial Corrosion 1*, Ed. C. A. C. Sequeira & A. K. Tiller, Elsevier Applied Science, London, 361-379.

[56] ARAH, J. 1992. Modelling the exchange of nitrogen oxides between soils and the atmosphere. *Chemistry & Industry*, 530-532.

[57] OHBA, R., OKABAYASHI, K., YAMAMOTO, M. & TSURU, M. 1990. A method for predicting the content of sea salt particles in the atmosphere. *Atmospheric Environment* **24A**, 925-935.

AUTORES

A.M.G. Pacheco é Professor Auxilar do Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico; A.J. Sousa é Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas, Instituto Superior Técnico; R. Figueira é Estudante de Mestrado do Departamento de Engenharia de Minas, Instituto Superior Técnico; C. Branquinho é Estudante de Doutoramento do Departamento de Biologia Vegetal, Faculdade de Ciências de Lisboa; F. Catarino é Professor Catedrático do Departamento de Biologia Vegetal, Faculdade de Ciências de Lisboa.

rotring rapidoplot

Canetas para plotter

Plotagens mais simples com a nova DPP Easyplot da rotring. A nova fórmula da tinta e o novo sistema de funcionamento permitem atingir elevadas performances. Não seca e não entope. Não necessita de activação. A DPP Easyplot está pronta a trabalhar!

ESTOU INTERESSADO EM:

- ☐ Catálogo rotring Rapidoplot
- ☐ Catálogo de papéis CAD
- ☐ Contacto telefónico

PLOTTER _____
Marca

_____
Modelo

_____
Nome

_____
Empresa

_____
Função Telefone

_____
Morada

_____
Cód. Postal/Localidade

Destaque e envie para:
GABINETE RAPIDOPLOT - Apartado 60229 - 2700 AMADORA
ou pelo fax (01) 475 42 50

rotring
STATE OF THE ART

THIN FILM SOLID STATE MICROBATTERIES

L.P.S. Araújo, M.J.C. Plancha and C.A.C. Sequeira

Original Submetido em: 12 de Outubro de 1994

Instituto Superior Técnico, Lisboa

ABSTRACT

Following the miniaturization of electronic devices, thin film solid state batteries are receiving some new attention, motivated by the desire for a battery that can be fully integrated with microcircuits. Lithium microbatteries have been the most studied; while some of them are the replica of "classical" batteries using a liquid electrolyte, e.g the Li/TiS_2 system, others use new materials. Very interesting results have been obtained.

Because of the very high conductivity of silver conducting electrolytes silver microbatteries have also been extensively studied and significant results obtained with a primary cell design.

Other systems using solid state ionic conductors have also been considered; they are characterized by a low available voltage.

1. INTRODUCTION

Thermodynamically, an electrochemical e.m.f. system (a so-called battery) is generated if an electrolyte is sandwiched between two electrode materials with different chemical potentials. Further, if a constant supply of ions can be maintained and transported through the electrolyte, it will deliver current when connected across a load resistance.

Two different kinds of batteries are used, primary (non-rechargeable) and secondary (rechargeable); they comprise liquid or solid electrodes and electrolytes.

Solid state batteries have been studied for about 30 years. Their advantages compared to those using a liquid electrolyte are now well known: ease of utilization, resistance to shocks and vibrations, absence of possible pollution due to liquid electrolyte, thermal stability, absence of self-discharge (owing to the very low electronic conductivity of the solid electrolytes generally used) and possible miniaturization [1].

The current densities obtained with these batteries were generally low because of the high internal resistance of the cell, which mainly results from the low ionic conductivity of the electrolyte [2, 3].

Up to now, only three types of solid state button cells have been developed. These are lithium batteries in which the electrolyte is LiI [4], a composite LiI-Al_2O_3 [5] and a sulphur glass [6]. One method of reducing the internal resistance is to use an electrolyte in the form of a thin film.

This was the first reason for the use of thin film techniques in battery technology. Presently and following the miniaturization of electronic devices, thin film solid state batteries are receiving some attention, motivated in part by the desire for a battery that can be fully integrated with microcircuits. This concept involves a power source and circuit constructed on the same chip or substrate, employing either a single integrated battery or a distributed power source. The operational acceptability of such integrated devices is contingent on the low power requirements of the new circuits and on the high energy density of the emerging lithium batteries. However, thin film batteries have low capacities. Rechargeability is an essential condition for technical feasibility.

Another advantage of thin film cells is the ability to make large area batteries easily so that low current densities are acceptable.

In addition, thin film technologies can allow for the preparation of new materials. Thin film technologies are divided into two main categories: the first concerns physical deposition methods, including vacuum deposition, sputtering and ion plating; the second concerns chemical deposition methods, mainly chemical vapour deposition (CVD). It is well known that, using physical deposition methods such as evaporation, the "vapour" composition can differ strongly from that of the starting material [7]. The condensation of these vapours can lead to new materials, perhaps providing better performances. Consequently it is absolutely necessary to characterize the thin

films obtained, bearing in mind that two main difficulties remain: the film thickness and the very small amount of total material within the thin films.

Table 1 gives a view of the main techniques used to characterize thin films.

This paper will try to give an overview of thin film microbatteries. The term microbatteries is used to describe devices constructed using thin film technologies, and typically each part of the cell – both the electrodes and the electrolyte – comprise thin films of solids a few micrometres thick.

Table 1
Main techniques used to characterize thin films (from ref. 8)

Instrumental method	Acronym(s)	Morphology determination	Chemical analysis	Crystallographic structure and mechanical properties	Electrical mapping
Auger electron spectroscopy	AES		X		
Electron-beam-induced current microscopy	EBIC				X
Laser reflectance	LR			X	
Neutron activation analysis	NAA		X		
Normarski interference contrast optical microscopy	—	X			
Rutherford backscatteling spectroscopy	RBS		X	(X)	
Scanning electron microscopy	SEM	X	(X)		(X)
Secondary ion mass spectroscopy	SIMS		X		
Transmission electron diffraction	TED			X	
Transmission electron microscopy	TEM	X	(X)	X	(X)
Voltage contrast microscopy	VC				X
X-ray diffraction	XRD			X	
X-ray emission spectroscopy	XES		X		
X-ray fluorescence	XRF		X		
X-ray photoelectron spectroscopy	XPS, ESCA		X		

2. LITHIUM MICROBATTERIES

Lithium is a very attractive negative electrode material because of its very high mass capacity (3885 A h Kg^{-1}), but its reactivity is very high and restricts the choice of electrolyte.

One of the first lithium primary microbatteries was proposed by Liang et al. [9, 10]. A Li|LiI|AgI battery was formed by the following procedure. AgI was sprayed on a silver foil and run through a furnace to melt the AgI film on the silver foil. LiI electrolyte was vacuum deposited. To prevent internal shorting, the thickness of pinhole-free LiI film must be greater than 5μm. The lithium was then evaporated on the electrolyte. The open-circuit voltage (OCV) of the cell of 2.1 V agreed with the value of 2.09V calculated from the free-energy change for the reaction Li + AgI ⇒ LiI + Ag, and it confirmed this to be the reaction of the cell. The formation of LiI as a reaction product implies that the impedance of the cell increased sharply during discharge [9, 10]. The polarization curve of such a battery is given in Fig. 1.

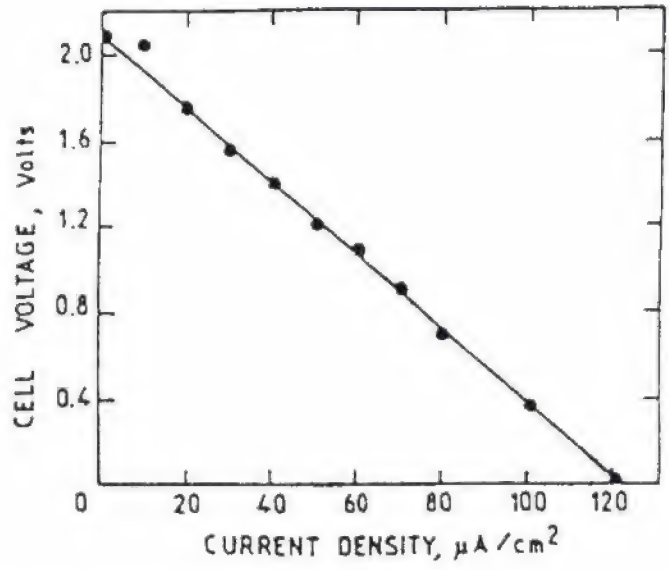


Fig. 1: Typical polarization curve of Li|LiI|AgI cell (from ref. 9)

An improvement of this system was proposed by Feuillade [11]. One of the failures of Liang's battery was the thickness of the LiI thin film of electrolyte. As previously shown, to suppress the defects (pinholes, clefts) of the evaporated thin film it was necessary to increase its thickness to 5 μm, thus increasing the internal resistance of the cell.

Feuillade proposed chemical oxidation of the lithium by a solution of iodine in thionyl chloride to produce a 1 μm thin film of LiI. Another method proposed by the author is electrochemical oxidation of the lithium. The iodization solution was a solution of ammonium tetrabutyl iodide in thionyl chloride. Lithium was the anode and platinum a counterelectrode. Initially galvanostatic (until a thickness of LiI of about 1 μm), the reaction was then potentiostatic to increase the compacity of the film without variation of the thickness [1 1].

Another way to prepare the LiI thin film is to add a small amount of a binder to a propylene carbonate solution of LiI. The paste is deposited on Ag/AgI thin films. The solvent is evaporated, a foil of lithium is added and the entire system is then pressed [12 - 14].

In the same system, Rea proposed the substitution of bismuth for AgI because of its high electronic and lithium ion conductivities as well as its relatively high voltage potential with a lithium anode [15].

The Li|LiI|Bi cell was entirely constructed by sequential vacuum evaporation. Such a deposition method provided for uniformity in layer thickness and increased ease of fabrication. The main advantage of such a cell is the use of bismuth because of the large interspatial openings in its crystalline structure capable of easily accommodating anode metal cations; furthermore, bismuth may function as its own current collector. The use of arsenic, antimony, lead, tin, selenium and tellurium instead of bismuth is also possible. It seems that there is no change in the crystal structure of the cathode materials, giving the further advantage of providing rechargeable cell systems.

The OCV of the cell is 0.83 V and a typical current density of 10-100 μA cm^{-2} can be easily obtained, but the reversibility seems to be limited to about 10 cycles [15].

In 1983 Levasseur et al. proposed a lithium battery with a positive electrode made from a thin pressed pellet of TiS_2 [16]. An evaporated borate-based lithium glass was used as electrolyte and an evaporated thin film of lithium served as the negative electrode. Such a type of battery could deliver 10 μA for 30h with an average voltage of 2 V, but the system had poor rechargea-

bility [16]. The main problem was the orientation of the 2D shape grains of TiS_2 perpendicularly to the lithium ion motion in the cell (crystallo-graphic c axis of TiS_2 perpendicular to the substrate).

During the same period Kanehori et al. proposed a solution to this difficulty [17-19]. A TiS_2 film was fabricated by CVD at a substrate temperature of 450 °C using a gas composed of $TiCl_4$ and H_2S diluted with helium. The microstructure of the 1-3 μm thick film of TiS_2 consists of small narrow plate-like crystals having their crystallographic c axis parallel to the substrate plane. An amorphous lithium phosphosilicate electrolyte and a lithium negative electrode were evaporated on this layer [20]. This arrangement allowed a good reversible intercalation of the lithium in TiS_2 and can give a capacity of more than 100 μA h cm^{-2}. Figure 2 shows discharge and charge curves of this type of thin film battery. Depending on the current density and the depth of discharge, 100-1500 cycles were possible [20].

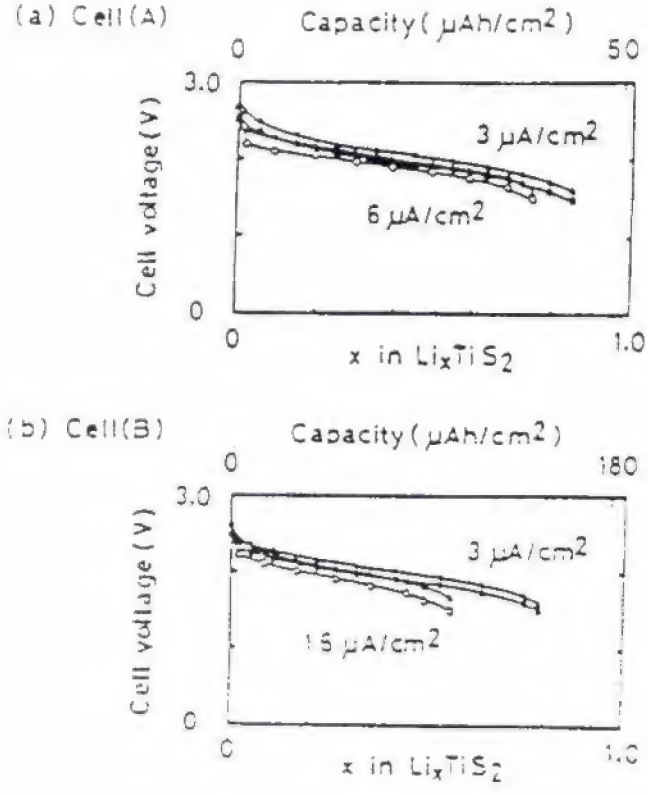


Fig. 2: Discharge and charge curves of thin film cells (from ref. 17): O discharge; Δ charge; cell A, TiS_2 thickness 1μm; cell B, TiS_2 thickness 3.7μm.

Another method to obtain TiS_2 is by codeposition of nickel and TiS_2 grains on a nickel substrate. The electrochemical reduction of dispersed TiS_2 powder in a non-aqueous solution of nickel chloride produced a 10-15 μm thick film in which the TiS_2 grains had any direction and were embedded in nickel [21].

More recently Jourdaine et al. proposed a microbattery using a mixed conducting glass obtained in the system V_2O_5-P_2O_5 or V_2O_5-TeO_2 as the positive electrode [22]. Successive thermal evaporation depositions of this electrode, of lithium borophosphate glass as electrolyte and of lithium as the negative electrode formed a microbattery able to deliver a few μA cm^{-2} at an average voltage of 1.3 V [22].

Meunier et al. used r.f sputtering to obtain a new titanium oxysulphide thin film material on which a glass (B_2O_3-Li_2O-Li_2SO_4) was then deposited with the same technique. A thermal evaporation of lithium made the microbattery complete [23]. A current density of up to 60 μA cm^{-2} at an average voltage of

2 V could be easily obtained. This system is highly reversible and more than 100 cycles have been obtained without trouble [23, 24].

Relatively recently many papers have reported the use of thin films of Chevrel phases $Cu_yMo_6S_{8-z}$ ($2 \leq y \leq 4$, $7.8<8-z<8$) as positive electrodes. These thin films are prepared by the technique of painting the powder on a Cu_2S layer and subsequent reaction with H_2S-H_2 gas at 530°C [25-27]. Chevrel phases can also be prepared by CVD [28]. Up to 18 lithium ions per unit formula can be incorporated, giving a theoretical energy density of 740 W h Kg^{-1} at 0.5 mA cm^{-2} current density [26]. However, only two of these are reversible. There is no doubt that these films will be used in microbatteries.

3. SILVER MICROBATTERIES

Silver halides and rubidium silver iodide provide a very high Ag^+ conductivity. $RbAg_4I_5$ exhibits a conductivity of 27 Ω^{-1} cm^{-1} at 25°C, which is the highest value for all solid electrolytes at room temperature. Although the use of such electrolytes in high power solid state batteries is not realistic because of the price of silver, their utilization as thin films in microbatteries is a possibility.

Thin films of silver compounds as the electrolyte have been reviewed by Kennedy [29].

Vouros and Masters first reported a thin film silver battery [30, 31]. A strip of sputtered platinum was followed by the deposition of a film of silver (0.1 μm). The system was then placed in an iodine chamber to ensure the conversion of most of the silver to AgI. A second layer of AgI was deposited by evaporation over the ultrathin iodized silver film which acted as the nucleus for the formation of a uniform and void-free deposit of AgI. The silver electrode was then deposited by evaporation. The measured OCV (0.55 V) is consistent with a Pt|AgI|Ag concentration cell. A very low current density (less than 1 μA cm^{-2}) was available mainly because of the very high internal resistance of the cell.

Many other Ag^+ conductors sandwiched between silver and another metal are reported in the literature. According to the activity of the silver in these other metals, the voltage of the cells is low (less than 1 V) and the current density never exceeds a few μA cm^{-2} [32-35].

Takahashi and Yamamoto have patented an Ag|$RbAg_4I_5$|Te cell giving interesting results [36]. Six of these cells were stacked entirely by vacuum evaporation. At 25°C the OCV was 1.2 V. At 5 mA the operating voltage was 0.9 V [36].

Minami reported other silver conductors used in batteries and electrochromic devices but without better performances [37].

Another kind of silver battery was proposed by Chandra et al. [38]. The electrochemical chain Ag|$NH_4Ag_4I_5$|(C+$RbAg_4I_5$+KI_3) was used. The electrolyte was obtained directly on the silver anode by electrolysing an aqueous solution of NH_4I. The cathode used was a pelletized KI_3+C+$RbAg_4I_5$ mixture. The chelate KI(KI+$I_2 \Leftrightarrow KI_3$) was used as a source of iodine and was obtained by heating the stoichiometric mixture at 120°C for 36 h.

The OCV obtained (0.6 V) is lower than that obtained with the classical Ag|Ag^+|I_2 configuration (0.69 V). The electrolyte in this case is not a pure ionic conductor. In spite of this disadvantage, several hundred μA cm^{-2} could be obtained at 0.5 V.

4. LEAD MICROBATTERIES

Kennedy and Hunter were the first to report a cell using lead metal as the negative electrode, PbF_2 as the electrolyte and CuF_2 as the positive elec-

trode [39]. Because of the high resistivity of CuF_2, it was codeposited with PbF_2 to form a more conductive mixed layer. The reactions

$$[-]\ Pb + 2F^- \rightarrow PbF_2 + 2e^-$$
$$[+]\ CuF_2 + 2e^- \rightarrow Cu + 2F^-$$

lead to a voltage of 0.7 V. A current density of up to 10 μA cm^{-2} could be obtained. This cell was not rechargeable. Other works reported microbatteries using PbF_2 (or derived structures) or other F^- conductors as the electrolyte [40, 41]. Lead was always the negative electrode and BiF_3 often the positive electrode. In these cases the system was rechargeable. Current densities of 40 μA cm^{-2} at 0.2 V were obtained [40].

The use of an evaporated mixture of PbF_2 and LiF as the electrolyte was also mentioned [42].

5. COPPER MICROBATTERIES

Although copper ion conducting materials are well known, applications in thin film microbatteries are very rare.

One example is a battery with bimetal electrodes sandwiching a Cu^+ conductor. The latter was prepared by an electrolytic deposition method giving a CuI-CuCl mixture on a copper anode surface. Many other metals could be used on the other side. In all cases a low voltage was obtained, between 0.26 V (chromium) and 1.3 V (magnesium) [43]. In spite of the very low conductivity of the electrolyte (10^{-10} Ω^{-1} cm^{-1} at 25°C), a few μA cm^{-2} were obtained.

6. THIN FILM BATTERIES USING DIVALENT POLYMER ELECTROLYTES

Ionically conducting polymers consisting of a complex between a metal salt and poly (ethylene oxide) (PEO) offer a number of advantages over other solid electrolytes, with regard to their possible use in advanced solid-state electrochemical devices. Interesting results on these electrolytes have been reported by several workers [44-46].

In our Laboratory we have prepared and studied polymeric complexes of poly(ethylene oxide) (PEO) with salts of zinc, copper and silver [47]. It was concluded that some of the studied compounds are good solid electrolyte materials in view of their high ionic conductivity, their low electronic conductivity, and their chemical compatibility with high energy density electrode materials.

Experiments have been carried out on cells utilising electrolytes, the conductivities of which are at the lower limit of values acceptable for batteries for present day use. The choice of type and amount of salt used in these electrolyte films was dictated by a systematic study of factors affecting conductivity, the results of which have been published elsewhere [3, 48]. The performance of the cells was further limited by the use of a simple casting technique to form the composite (polymeric electrolyte matrix/active constituent) cathode; it has since been shown that significant improvements result from modifying the casting technique [49, 50]. Despite these limitations, the currents drawn were modest but adequate for certain practical devices. An optimised choice of anion and stoichiometry for a given divalent cation species can lead to an improvement of two orders of magnitude in conductivity [51], and a concomitant improvement in cell performance would be anticipated.

Some examples of preliminary cells that have been prepared and subjected to discharge-charge cycles and other dc measurements are as follows.

a) *$Zn/(PEO)_{12}ZnCl_2$/Polyaniline test cells:* The test cells exhibited an open-circuit voltage of 1.3 V and a short-circuit current of 80μA (≈ 80 μA cm^{-2}) at

25 ± 1°C. The test cells were discharged and charged, between 1.3 V and 0.5 V, at a constant discharge load of 100 KΩ and a constant charge current of 10 μA, respectively, for more than 300 hours. The cycles were smooth and polarization was noted only after the tenth discharge-charge cycle.

b) *$Zn/(PEO)_{12}ZnCl_2$//Methylpolyaniline test cells:* The test cells exhibited an open-circuit voltage of l.lV and a short-circuit current of 70 μA. The first discharge curve was smooth as in the case of the Zn/polyaniline cell, but the recharge curve was accompanied by gross polarization and the cell was not able to sustain its charge.

c) *$Zn/(PEO)_8ZnCl_2/PEO$, TiS_2 test cells:* The Zn/50% TiS_2, 40% PEO, 5%C test cells exhibited an open-circuit voltage of 0.5V and a short-circuit current of 45 μA. Severe polarization losses were noted during the first discharge and we could not cycle the cells with a minimum of efficiency. The cells exhibited a very poor charge retention.

d) *$Zn/(PEO)_8ZnCl_2/ MnO_2$ test cells:* The test cells exhibited an open-circuit voltage of 1.4V and a short-circuit current of 90 μA, similar to those of the Zn/polyaniline cells. Under similar discharge-charge conditions (100 KΩ, 10μA, 25±1°C) the polarization loss of the Zn/MnO_2 test cells was considerably less than that of the Zn/polyaniline cells. Figure 3 shows a typical discharge curve for one of these test cells at 20°C.

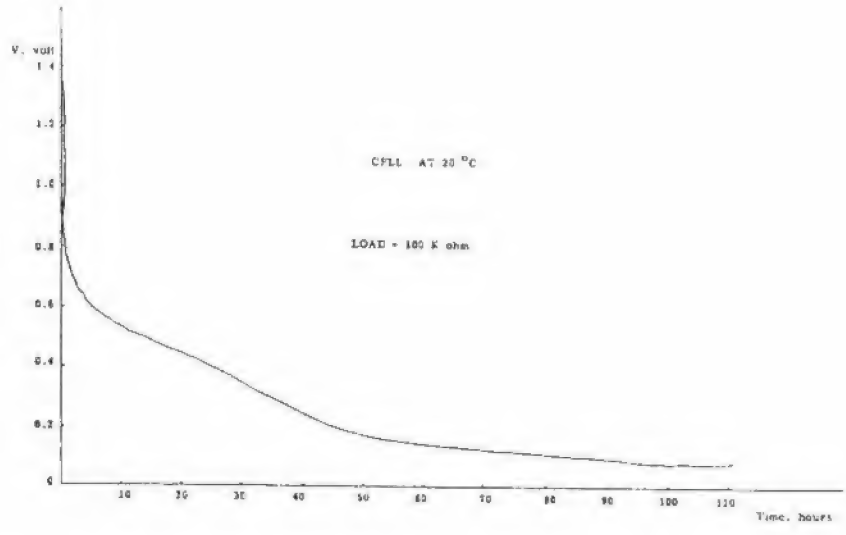


Fig. 3: Discharge curve of a laboratory cell $Zn|(PEO)_8ZnCl_2|MnO_2$.

e) $Zn/(PEO)_4NH_4Cl.2ZnCl_2/MnO_2$ test cells: The test cells exhibited an open-circuit voltage of 1.5V and a short-circuit current of 1.5 mA. The voltage drop accompanying the discharges under constant load of 100 KΩ was insignificant, and the rechargeability of the system was demonstrated by more than ten discharge-charge cycles performed without serious polarization effects.

f) *$Zn/(PEO)_4.KI.2ZnCl_2/MnO_2$ test cells:* The test cells exhibited an open-circuit voltage of 1.1V and a short-circuit current of 1.0 mA. Almost completely discharged cells (cell voltage from 1.1V to 0.30V) could not be recharged, and discharge-charge cycles performed between 1.1V and 0.7V showed significant polarization, even for very slow cycles.

An examination of cells *a)* to *f)* revealed that only three systems were reasonably well rechargeable (Table 2). Furthermore both the Zn/MnO_2 systems operate at higher efficiencies than the Zn/polyaniline system. From the energy availability the $(PEO)_xZnCl_2$ is less desirable than the

$(PEO)_4.NH_4Cl.2ZnCl_2$. Accordingly, among cells *a*) to *f*), we concluded that the $Zn/(PEO)_4.NH_4Cl.2ZnCl_2/MnO_2$ is the most suitable system for the development of practical storage batteries.

Table 2
Thin film rechargeable cells

$Zn \mid (PEO)_{12}\ ZnCl_2 \mid$ Polyaniline

$Zn \mid (PEO)_8\ ZnCl_2 \mid MnO_2$

$Zn \mid (PEO)_4\ NH_4Cl.2ZnCl_2 \mid MnO_2$

Cell cycling consisted of constant load discharge (≈ 100 kΩ) / constant current charge (≈ 10 μA) cycles:
-the cells could be cycled 1-10 times, but loss of efficiency was observed even for the 1 st cycle.

After the preliminary preparation and testing of cells *a*) to *f*), more adequate attention was given to the formation of the composite cathode. The practical devices obtained gave the following results.

g) *Mg/PEO_{15}: $Mg(SCN)_2$/(45% TiS_2, 50% PEO_{15}: $Mg(SCN)_2$, 5% acetylene black) test cells:* The test cells exhibited an open circuit voltage of 1.7 V at 30 ± 1°C. The test cells were discharged at a constant load at 1 mΩ until apparent exhaustion of active cathode material had occurred. A current of 1 μA could be maintained for 1000 hours and a slightly lower current could be sustained for a further 2000 hours or so. Additionally, test cells were used to supply the power to an LCD clock (requiring >5 μA at >1.2 V) for periods of two weeks at ambient temperatures as low as 15°C.

Table 3 compares the open circuit voltages and short circuit currents of the Mg cell with the data for the Zn cells. There is a significant improvement of the Mg cell.

h) *M/PEO_{15}:MX_2/(45% TiS_2 or V_6O_{13}, 50%PEO_{15}:MX_2, 5% acetylene black) test cells:* These test cells included Mg, $Mg(SCN)_2$; $Mg(ClO_4)_2$; Zn, $Zn(ClO_4)_2$ anode lelectrolyte combinations.

Table 3
Open circuit voltages and short circuit currents of some thin film batteries

Cell	Voc, volt	Isc, μA
$Zn \mid (PEO)_{12}ZnCl_2 \mid$ Polyaniline	1.3	80
$Zn \mid (PEO)_{12}ZnCl_2 \mid$ Methylpolyaniline	1.1	70
$Zn \mid (PEO)_8ZnCl_2 \mid$ PEO, TiS_2		45
$Zn \mid (PEO)_8ZnCl_2 \mid MnO_2$	1.4	90
$Zn \mid (PEO)_4NH_4Cl.2ZnCl_2 \mid MnO_2$	1.5	1,500
$Zn \mid (PEO)_4KI.2ZnCl_2 \mid MnO_2$	1.1	1,000
$Mg \mid (PEO)_{15}Mg(SCN)_2 \mid$ PEO, TiS_2	1.7	2,500

For $Mg/Mg(SCN)_2/TiS_2$, a current of 0.5 μA could be sustained for 400 hours. For $Mg/Mg(ClO_4)_2/V_6O_{13}$ cells, a current of 1 μA could be maintained for the

same time. For $Zn/Zn(ClO_4)_2/TiS_2$, a current of 0.5 μA could be sustained for 300 hours, but if TiS_2 were replaced by V_6O_{13} the same current could only be maintained for 100 hours.

i) *$M/PEO_n:M'(SCN)_2/(45\%\ TiS_2$ or V_6O_{13}, 50% PEO_{15}: MX_2, 5% acetylene black) test cell:* Here the anode metal differed from the divalent cation in the electrolyte. For test cells involving a Zn anode with a PEO_9: $Mg(SCN)_2$ electrolyte and a V_6O_{13} cathode 0.5 μA could be maintained for 120 hours. A rather better performance was obtained from the combination Mg anode, PEO_{10}:$Ca(SCN)_2$ electrolyte and TiS_2 cathode; 0.8 μA could be sustained for 1000 hours. In general, for these "mixed" systems, many of which did not meet our minimum performance specifications (0.5 μA, 100 hours), Mg anodes always outperformed Zn or Al anodes in conjunction with TiS_2 cathodes, whatever salt was used. This even included systems for which the divalent cation in the salt corresponded with the anode material.

Table 4 shows the constant load discharge behaviour for most of the studied cells. Part of these studies were performed at our Laboratory and others were performed at the School of Chemistry of the University of Leicester [52]. NATO (research grant RG.86/1085) and Duracell Batteries (UK) supported part of these studies.

Table 4
Cells discharge at a constant load

Cell	Max. sustained current, μA	Discharge time, hours
$Zn \mid (PEO)_{12}ZnCl_2 \mid$ Polyaniline	1	100
$Zn \mid (PEO)_{12}ZnCl_2 \mid$ Methylpolyaniline	1	100
$Zn \mid (PEO)_8ZnCl_2 \mid PEO, TiS_2$	1	30
$Zn \mid (PEO)_4NH_4Cl.2ZnCl_2 \mid PEO, MnO_2$	4	50
$Zn \mid (PEO)_4KI.2ZnCl_2 \mid MnO_2$	1	100
$Zn \mid (PEO)_8ZnCl_2 \mid MnO_2$	1	100
$Zn \mid (PEO)_9Mg(SCN)_2 \mid PEO, V_6O_{13}$	0.5	120
$Mg \mid (PEO)_{10}Ca(SCN)_2 \mid PEO, TiS_2$	0.8	1000
$Mg \mid (PEO)_{15}Mg(SCN)_2 \mid PEO, TiS_2$	0.5	400
$Mg \mid (PEO)_{15}Mg(ClO_4)_2 \mid PEO, V_6O_{13}$	1	400
$Zn \mid (PEO)_{15}Zn(ClO_4)_2 \mid PEO, TiS_2$	0.5	300
$Zn \mid (PEO)_{15}Zn(ClO_4)_2 \mid PEO, V_6O_{13}$	0.5	100
$Mg \mid (PEO)_{15}Mg(SCN)_2 \mid PEO, TiS_2$	1	1000
$Mg \mid (PEO)_{15}Mg(SCN)_2 \mid PEO, TiS_2$	0.8	3000
$Mg \mid (PEO)_{15}Mg(SCN)_2 \mid PEO, TiS_2$	>5	350(15°C)

7. CONCLUSION

In recent years, investigations in the field of solid state ionics have been concentrated mainly on the fast ion conductors and insertion compounds and also on the possibility of obtaining these materials in the form of thin films.

We are now entering the area of solid state microionics where all devices will be microminiaturized and participate in the evolution of microelectronics.

Thin film technology with a view to the fabrication of microdevices has been widely developed. Solid state microbatteries are produced now entirely *in situ* by molecular beam deposition, thus avoiding any eventual contamination of the interfaces in the microgenerator cell and producing a device built by integrated-circuit technology and capable of being directly integrated. R.f. magnetron sputtering is also being used as well as the more conventional chemical vapour deposition and thermal evaporation techniques. Solid state microbatteries are now a reality.

A future step is the incorporation of microionic devices into integrated circuits. Microbatteries are available for power sources required in integrated-circuit architecture in order to build self-powered systems. At the minimum, in the present stage of development, they can be used as the holding voltage in many memory applications. With the integrable microbatteries available, it is now possible to envisage the design and construction of much memory and system protective architecture.

Self-powered single devices can also be envisaged.

In a wide range of sensor applications and in particular those in which single isolated events must be detected, the combination of microbatteries, with almost an infinite shelf life, with a sensor constitute a promising system.

The use of the thin film solid state battery as an energy storage device should be interesting, especially in association with thin film photovoltaic cells for solar energy conversion.

For high energy storage the thin film battery could be envisaged if produced in a way analogous to superlattices with an adequate interdigitalized structure and in an appropriate series or parallel structure.

Microionics is now entering the forum of microdevices and very-large scale integration, and we should certainly witness in the coming years many interesting new applications and developments.

REFERENCES

1. C.A.C. Sequeira and A. Hooper (eds.), Solid State Batteries, NATO ASI Series No. 101, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985.
2. C.A.C. Sequeira and F.D.S. Marques, Chemtronics, 1 (1986) 137.
3. M.A.G. Martins and C.A.C. Sequeira, J. Power Sources, 32 (1990) 107.
4. B.B. Owens, J.E. Oxley and A.F. Sammells, Topics Appl. Phys., 21 (1977) 67.
5. D. Shahi, J.B. Wagner and B.B. Owens, in J.P. Gabano (ed.), Lithium Batteries, Academic Press, New York, 1983, p. 407.
6. J.R. Akridge and H. Vourlis, Solid State Ionics, 18-19 (1986) 1082.
7. L.W. Zhang, M. Hayagi and S. Goto, Solid State Ionics, 18-19 (1986) 1163.
8. S.M. Sze (ed.), VLSI Technology, McGraw-Hill, New York, 1984.
9. C.C. Liang and P. Bro, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1323.
10. C.C. Liang, J. Epstein and G.H. Boyle, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1452.
11. G. Feuillade, French Patent No. 2102479, 1970.
12. B. Chenaux and G. Feuillade, French Patent No.2118360, 1970.
13. B. Chenaux and G. Feuillade, French Patent No.2128102, 1971.
14. B. Chenaux and G. Feuillade, French Patent No.2134257, 1971.
15. J.R. Rea and A. Davis, U.S. Patent No.4299890, 1981.
16. A. Levasseur, M. Kbala, P. Hagenmuller, G. Couturier and Y. Danto, Solid State Ionics, 9-10 (1983) 1439.
17. D. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi and T. Kudo, Solid State Ionics, 9-10 (1983) 1445.
18. K. Kanehori, K. Miyauchi and T. Kudo, European Patent No. 0103470, 1983.

19. K. Kanehori, K. Miyauchi, Y. Ito, K. Kirino and T. Kudo, European Patent No. 0127373, 1984.
20. K. Miyauchi, K. Matsumoto, K. Kanehori and T. Kudo, Solid State Ionics, 9-10 (1983) 1469.
21. A. Levasseur, C. Delmas, M. Kbala, L. Rabardel, P. Hagenmuller, B. Bugnet and D. Doniat, French Patent No.8312454, 1983.
22. L. Jourdaine, J.L. Souquet, V. Delord and M. Ribes, Solid State Ionics, 28-30 (1988) 1490.
23. G. Meunier, R. Dormoy and A Levasseur, Mater. Sci. Eng., 83 (1989) 19.
24. G. Meunier, R. Dormoy and A Levasseur, French Patent No. 88-14435, 1988.
25. M. Wakihara and T. Morishita, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 2104.
26. M. Wakihara and T. Uchida, Proc. Electrochem. Soc., 88 (1988) 477.
27. M. Wakihara, T. Uchida, T. Morishita. H. Wakamatsu and M. Taniguchi, J. Power Sources, 20 (1987) 199.
28. H. Wakamatsu, T. Uchida, H. Hinode, M. Wakihara and M. Taniguchi, Denki Kasaku Oyob Kosyo Butsuri Kasaku, 12 (1986) 1023.
29. J.H. Kennedy, Thin Solid Films, 43 (1977) 41.
30. P. Vouros and J. Masters, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 880.
31. P. Vouros and J. Masters, U.S. Patent No.3575715, 1971.
32. S.D. Phadke, Indian J. Phys. A, 55 (1981) 331.
33. K.A. Murugesamoorthi and S. Radhakrishna, in B.V.R. Chowdari and S. Radhakrishna (eds.) Materials for Solid State Batteries, World Scientific, Singapore, 1986, p.375.
34. M.R. Arora, Thin Solid Films, 71 (1980) 255.
35. M.R. Arora and E. Giani, Thin Solid Films, 71 (1980) 103.
36. T. Takahashi and O. Yamamoto, U.S. Patent No.3558357, 1971.
37. T. Minami, in B.V.R. Chowdari and S. Radhakrishna (eds.), Materials for Solid State Batteries, World Scientific, Singapore, 1986, p. 181.
38. S. Chandra, R.C. Agrawal and R.K. Pandey, Natl. Acad. Sci. Lett., 1 (1978) 112.
39. J.H. Kennedy and J.C. Hunter, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 10.
40. Y. Danto, G. Pouyade, J.D. Pistre, C. Lucat and J. Salardenne, Thin Solid Films, 55 (1978) 347.
41. J. Schoonman, K.E. Wapenaar, G. Oversluizen and G.J. Dirksen, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 709.
42. K.K. Canon, Patent No. 84189566, 1984.
43. W. Yu, B. Zhu and O. Zheng, in B.V.R. Chowdari and S. Rachakrishna (eds.), Materials for Solid State Batteries, World Scientific, Singapore, 1986, p.481.
44. C.A.C. Sequeira, J.M. North, and A. Hooper, Solid State Ionics, 13 (1984) 175.
45. R. Huq, G. Chiodelli, P. Ferloni, A. Magistris, and G.C. Farrington, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 364.
46. R.J. Neat, A. Hooper, M.D. Glasse, and R.G. Linford, Proceedings of the 6th Riso International Symposium on Metallurgy and Materials Science", Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark 341 (1985).
47. T.M.A. Abrantes, L.J. Alcacer, and C.A.C. Sequeira, Solid State Ionics, 18-19 (1986) 315.
48. A.J. Patrick, M.D. Glasse, R.J. Latham and R.G. Linford, Solid State Ionics, 18-19 (1986) 1063.
49. M. Pasquali, G. Pistoia, V. Manev and R.V. Mashtev, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 2454.
50. L.P.S. Araujo, S.R. Bennett, C.A.C. Sequeira and A.R. Werninck, Proc.7th International Meeting on Lithium Batteries, Boston, Massachusetts, paper I-B-29 (1994).
51. C.A.C. Sequeira, M.J.C. Plancha and L.P.S. Araujo, Journal de Physique IV, C1, 4 (1994) 17.
52. A.J. Patrick, M.D. Glasse, R.J. Latham, R.G. Linford and C.A.C Sequeira, Abstracts, First International Symposium on Polymer Electrolytes, St. Andrews, Scotland, paper 28 (1987).

GRUPO EDP

EDINFOR

Sistemas Informáticos, S.A.

UM SERVIÇO COMPLETO E CONTINUADO ...

- Exploramos dois grandes Centros de Processamentos de Dados com os quais fornecemos **Outsourcing** e **Disaster Recovery**.
- Utilizamos as mais modernas tecnologias de **Comunicação de Dados**, incluindo comunicação por satélite do tipo VSAT.
- Desenvolvemos **Sistemas de Gestão Comercial** através dos quais são já hoje atendidos de forma personalizada mais de 5 milhões de clientes dos sectores de electricidade, água e gás.
- Implementamos soluções integradas de gestão empresarial baseadas no pacote de software " **SAP - R/3**", adaptando-o aos procedimentos específicos de cada empresa.
- Representamos o produto tecnologicamente mais avançado **(SMALLWORLD GIS)**, para o desenvolvimento de Sistemas de Informação Geográfica e fornecemos serviços de aquisição de dados e desenvolvimento de aplicações.
- Exploramos um dos maiores parques de **Impressão e Envelopagem** da Europa, com capacidade superior a 500.000 documentos personalizados por dia.

...ASSEGURA-LHE O SUCESSO

Av. Sidónio Pais, 28 - 1º Dtº. 1050 LISBOA * Tel.: 352 86 16 * Fax: 356 16 96

Palavras chave: Ion chromatography; spectrophotometric detection; indirect spectrophotometric detection

DETECÇÃO DE SOLUTOS EM CROMATOGRAFIA IÓNICA – DETECÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA INDIRECTA

J. Costa Pessoa
Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico
Original Submetido em: 27 de Janeiro de 1993

RESUMO

Faz-se uma revisão dos fundamentos da cromatografia iónica com detecção espectrofotométrica indirecta, dando relevo especial aos aspectos determinantes na sensibilidade da detecção.

ABSTRACT

The basic principles of indirect spectrophotometric detection in ion chromatography are revised focusing the factors that control sensitivity.

INTRODUÇÃO

O processo de separação dos solutos na coluna é a questão central do método cromatográfico, mas a detecção das espécies separadas tem uma importância comparável. Como se referiu na parte I [1], nalguns aspectos a detecção em cromatografia iónica é mais problemática do que em muitos outros métodos cromatográficos; isto é devido a que esta é complicada pela química dos processos de separação, em maior grau do que na maior parte das outras técnicas cromatográficas.

Neste texto, tal como nos anteriores [1,2], procura-se evidenciar a relação íntima que existe, em cromatografia iónica (CI), entre os processos separativos que decorrem na coluna cromatográfica e os sistemas de detecção.

DETECÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA INDIRECTA

O princípio de funcionamento da detecção espectrofotométrica indirecta (IPD - Indirect Photometric Detection ou IPC - Ind. Phot. Chromatography) [3,4] em CI resulta da própria natureza particular do mecanismo de permuta iónica. Considerando o exemplo da cromatografia aniónica, em que se usa como eluente uma solução de Na^+E^-, estando a coluna em equilíbrio com o eluente, todos os locais de permuta da resina estão ocupados com aniões E^-. Se se injectar uma amostra contendo um soluto Ct^+S^-, os aniões S^- serão retidos, enquanto que os seus contra-iões Ct^+ acompanham o solvente da amostra associados a iões E^-, até passarem ao detector e esgoto. Na eluição dos iões S^- há uma diminuição equivalente no número de aniões E^- (ver fig. 1); os princípios da electroneutralidade e da equivalência entre cargas na permuta iónica assim o exigem, ou seja, as concentrações totais de aniões e catiões (Na^+) têm de ser constantes.

Isto quer dizer que a concentração de S^- no efluente pode ser analisada indirectamente pelo registo contínuo do nível do ião do eluente E^-. Assim, se os aniões que se pretendem analisar não possuem uma propriedade particular necessária à sua detecção, por exemplo absorverem radiação de um comprimento de onda conveniente, pode-se explorar esta "deficiência" da amostra escolhendo um eluente cujo ião E^- absorve radiação desse comprimento de onda. Uma vez que o anião S^- não absorve ou absorve em menor grau, será detectado pela diminuição da absorvância quando a banda contendo S^- passa no detector.

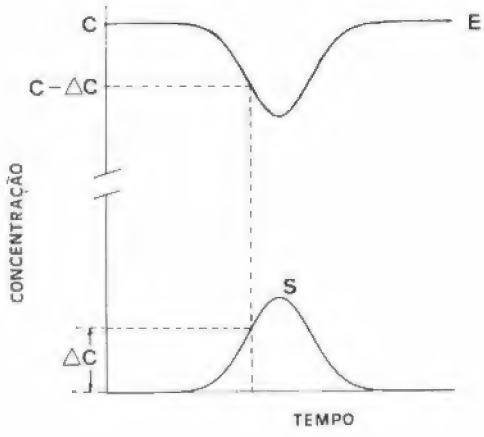


Fig. 1 Eluição por permuta aniónica, evidenciando-se como a eluição de um soluto S implica uma diminuição equivalente e concertada do anião do eluente E^-.

Na fig. 2 apresentam-se separações com detecção espectrofotométrica indirecta. Na fig. 2(A) utiliza-se como eluente ftalato de sódio, que absorve bastante no ultravioleta e a detecção é feita a 285 nm. Pouco depois da injecção aparece uma banda positiva que é devida aos aniões ftalato deslocados por permuta iónica pela totalidade dos aniões da amostra; estes "não são retidos" e acompanham os catiões e solvente da amostra ao longo da coluna. Neste caso a concentração total da amostra excede a do eluente, pelo que o sinal é positivo; se esta fosse menor que a concentração do eluente, este sinal seria negativo. Na figura 2(B) utiliza-se um eluente com quatro grupos carboxílicos, pelo que a sua força depende do pH e pode ser ajustada numa gama muito apreciável.

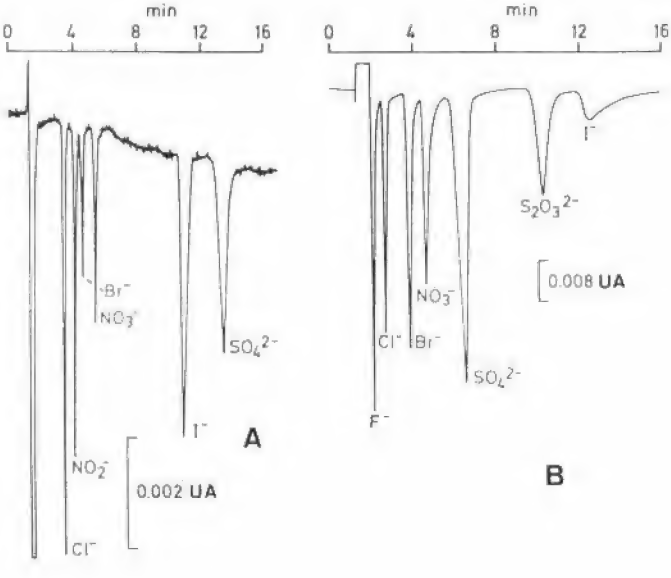


Fig. 2 Exemplos de cromatogramas com detecção de aniões por IPD.

(A) Coluna: Vydac 302 IC 4.6 a ~ 35 °C; eluente (2.0 ml/min): solução de ftalato ácido de potássio (5 mM) a pH 4.0; detecção a 285 nm. Injecção de 100 µl contendo (em ppm): cloreto (2.5), nitrito (2.5), brometo (2.5), nitrato (2.5), iodeto (7.5) e sulfato (7.5). Nestas condições experimentais o sulfato é coeluído com o pico do sistema. Os limites de detecção são da ordem de 5-30 ppb para injecções de 1 ml [5].

(B) Coluna: PRP X-100 (Hamilton) a 25 °C; eluente (1 ml/min): solução (0.5 mM) de piromelitato a pH 4; detecção a 300 nm. Injecção de 20 µl, 0.4 mM em cada um dos iões (7-50 ppm). Os limites de detecção (sinal/ruído = 3) são da ordem de 25 a 50 ppb [6].

Algumas das questões importantes que surgem na aplicação da técnica IPD são:

— como se selecciona o ião do eluente,

— quais as propriedades espectroscópicas relevantes a avaliar,

— qual a sensibilidade do método e de que forma está relacionado com as condições de eluição.

Tal como para a detecção directa, em IPD a resposta do detector é medida pela diferença ΔA (= $A_{eluente}$ - A_{soluto}) entre os sinais devidos ao eluente ($A_{eluente}$ ≡ sinal na linha de base) e o sinal quando passa a banda do soluto (A_{soluto}). Se o soluto está totalmente dissociado é dada pelas eqs. (1) (para a detecção de aniões) e (2) (para a detecção de catiões) [2]:

$$\Delta A = \left[\varepsilon_{S^{x-}} - (x/y)\varepsilon_{E^{y-}}\right] b C_S \qquad (1)$$

$$\Delta A = \left[\varepsilon_{S^{x+}} - (x/y)\varepsilon_{E^{y+}}\right] b C_S \qquad (10)$$

em que $\varepsilon_{S^{x-}}$ (ou $\varepsilon_{S^{x+}}$) e $\varepsilon_{E^{y-}}$ (ou $\varepsilon_{E^{y+}}$) são os coeficientes de extinção para o soluto S^{x-} (ou S^{x+}) e ião do eluente E^{y-} (ou E^{y+}), respectivamente, b é o percurso óptico da célula de fluxo do detector e C_S a concentração do soluto na solução que passa na célula de fluxo.

Sensibilidade na detecção

A sensibilidade depende de vários factores e à partida seria de esperar que será tanto maior quanto maiores forem as diferenças entre as absortividades molares dos iões do eluente e os da amostra. Como, à priori, é de esperar que os iões da amostra não absorvam, ou absorvam pouco, concluir-se-ia que, para se obter uma sensibilidade máxima, se deveria escolher um comprimento de onda para o qual a absorção do eluente é máxima. No entanto isto pode criar problemas pois o ter-se uma absorção muito elevada devido ao eluente pode implicar não se conseguir pôr a zero a absorvância da linha de base e/ou ter-se um ruído muito elevado.

Sendo a concentração do eluente normalmente muito maior que a dos solutos, a passagem destes no detector é revelada por variações diminutas da absorvância sobre um fundo relativamente elevado. Assim, **o sucesso do método está directamente relacionado com a possibilidade de medir estas pequenas variações (ou sinais) na presença do ruído associado à resposta do detector.**

Considerando o caso da cromatografia aniónica e que, para simplicidade de tratamento, a banda tem a forma de um impulso de uma onda quadrada correspondendo a uma concentração de soluto constante C_S, a presença deste soluto provoca uma diminuição na concentração do eluente do mesmo tipo (ver fig. 3). O sinal a medir, ΔA, corresponde à diferença dos sinais devidos ao soluto e ao eluente e é dado pela eq. (1).

As origens do ruído neste tipo de medida não são tão facilmente identificáveis como sucede na detecção condutimétrica, o qual depende bastante de flutuações da temperatura [3]. A absorvância não depende da temperatura

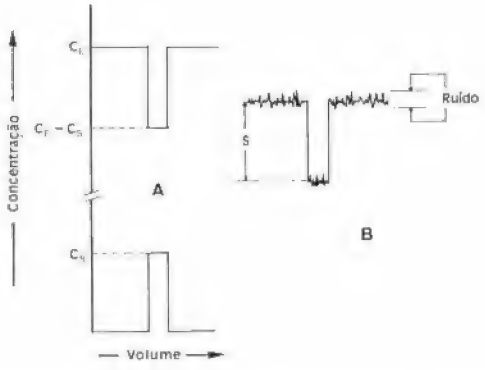


Fig. 3 Ilustração esquemática dos aspectos essenciais para a sensibilidade na detecção espectrofotométrica indirecta [4].
(A) Forma das bandas dos solutos e do eluente,
(B) Resposta medida incluindo a contribuição do ruído.

mas existirá sempre um ruído que é proporcional ao valor do sinal correspondente à linha de base [2, 3, 4]:

$$Ruído = N\,C_E\,\varepsilon_E\,b \tag{3}$$

em que N é a constante da proporcionalidade.
A relação sinal/ruído será então:

$$\frac{Sinal}{Ruído} \propto \frac{\left(\varepsilon_{S^{y-}} - (x/y)\varepsilon_{E^{y-}}\right)C_S}{N\,C_E\,\varepsilon_{E^{y-}}} \tag{4}$$

Considerando o caso em que o anião do soluto não absorve para o comprimento de onda seleccionado, isto é, $\varepsilon_{S^{y-}} = 0$, e não considerando os sinais, que não são relevantes para o que se pretende mostrar, vem:

$$\frac{Sinal}{Ruído} \propto \frac{C_S}{N\,C_E} \tag{5}$$

sendo:

$$\Delta A = (x/y)\,\varepsilon_E\,C_S\,b \tag{6}$$

Estas expressões permitem tirar as seguintes conclusões, no que respeita à sensibilidade do método IPD:

— O valor de ΔA aumenta com o aumento da absortividade molar do eluente (ε_E),
— O valor de ΔA diminui à medida que a relação x/y entre as cargas do ião do soluto e do eluente diminui. Isto indica que devem ser evitados eluentes com iões de carga superior à unidade.
— A relação sinal/ruído e, portanto, a sensibilidade melhora à medida que a concentração do eluente diminui.

Há limitações importantes no que respeita à concentração do eluente a utilizar. Na verdade, tal como na detecção condutimétrica sem supressor, a sensibilidade aumenta com a diminuição da concentração do eluente [1]. No entanto a diminuição de C_E (ou a diminuição da carga, y) implica maiores tempos de retenção e um alargamento da banda. Para evitar este efeito, que tem como consequência uma diminuição da sensibilidade, podem usa-se colunas de menor capacidade. Corre-se então o risco de sobrecarregar as colunas.

Um dos grandes méritos do método IPD é o grau de liberdade que permite na escolha do ião do eluente. Quase que se pode dizer que qualquer ião que absorva no UV ou visível se pode usar, necessitando-se apenas de tomar atenção às características cromatográficas do ião, por ex. se o poder de eluição é excessivamente grande ou pequeno. Têm sido utilizados uma grande variedade de eluentes para a detecção IPD de catiões e aniões. Na ref. 7, págs. 122-123 e na tabela 1 estão resumidas algumas das aplicações e condições operacionais típicas que têm sido usadas.

TABELA 1 - Solutos, eluentes e condições operacionais típicas para a detecção espectrofotométrica indirecta de alguns aniões e catiões (da ref. 2, pág. 355)

Soluto(s)	Eluente[a]	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção	Ref.
ANIÕES				
Aniões comuns	$NaNO_3$	247	1-10 ppm	47
Aniões comuns	Ftalato	300	0.1-0.3 µg	48
CH_3COO^-, $HCOO^-$, PO_4^{3-}, Cl^-	Benzoato	254	0.1 ppm	49
ClO_4^-, Cl^-, SCN^-, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$	Trimesato	317	0.5 ppm	50
F^-, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, I^-	Piromelitato	285	0.05 ppm	45
Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}	Citrato	290	0.2 ppm	51
Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}	Salicilato	254	1-2 ng	52
Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}	p-Toluenosulfonato	280	50 ppb	53
Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-	2-Naftilaminosulfonato	300	2-10 ppb	53
Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}	$[Cu(EDTA)]^{2-}$	290	1.6-11 ppb	54
Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}	Tiron	290	50 ppb	55
$H_2PO_4^-$, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}	Sulfobenzoato	270	300 pmol	56
$P_2O_7^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$	Trimesato	285	1 ppm	57
SiO_3^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, PO_4^{3-} SO_4^{2-}	2,4-Dihidroxibenzoato	312	0.2 ppm	58
SO_4^{2-}	5-sulfoisoftalato	240	50 pmol	59
CATIÕES				
Iões alquilamónio quaternários	Benziltrietilamina	270	0.6-0.8 µg	60
Catiões monovalentes, aminas	Benziltrietilamina	275	0.2-1 ppm	61,62
Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+	4-Metilbenzilamina	262	0.2-10ppb	63
Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+	2, 6-Dimetilpiridina	269	0.4-11 ppb	63
Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+	2-Metilpiridina	262	0.4-11 ppb	63
Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+	2-Feniletilamina	257	0.7-14ppb	63
Na^+, K^+	$Piridina^+.Cl^-$	260	0.2 ppm	64
Na^+, NH_4^+, K^+	$CuSO_4$	252	10 ppm	5
Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}	$CuSO_4$	220	30-300 ppb	65
Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}	$Ce_2(SO_4)_3$	254	4 ppb	66,67
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}	$CoSO_4$	218	7-34 ng	68
Ca^{2+}, Mg^{2+}	$[Co(en)_2(acac)]^{2+}$	254	10 ppb	69
Ca^{2+}, Mg^{2+}	$[Cu(EDTA)]^{2-}$	290	1.7-2.3 ng	54
Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	2-Feniletilamina	257	1-58 ppb	63
Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	4-Metilbenzilamina	262	1-58 ppb	63
Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	$[Cu(trien)]^{2+}$	255	0.2-10 ng	70

[a] en = etilenodiamina; acac = acetilacetonato; trien = trietilenotetraamina

Outra vantagem do método IPD é a versatilidade na análise de amostras muito concentradas em que a sensibilidade não é um factor muito relevante, mas interessa simplificar o método de análise. Nestes casos pode ser feita a análise sem diluição das amostras desde que se usem colunas de maior capacidade e eluentes mais concentrados.

A determinação da absorção do eluente com muito boa precisão é um factor determinante em IPD. A possibilidade de a absorvância devida ao eluente ser excessivamente elevada para que essa determinação precisa seja viável não deverá constituir um problema pois variando o comprimento de onda é normalmente possível seleccionar um valor para o qual a absorvância esteja na gama 0.2-0.8, em que os erros na análise por espectrofotometria estão reduzidos ao mínimo [3,4,8,33].

Em termos gerais pode dizer-se que o método IPD, tendo algumas características semelhantes ao da detecção condutimétrica sem supressor, é cerca de uma ordem de grandeza mais sensível [7], apresentando limites de detecção comparáveis aos da detecção condutimétrica com supressor. O facto de o detector também poder ser usado na detecção para cromatografia líquida convencional pode também ser relevante em muitos casos. Uma das exigências importantes ao nível do equipamento, é que exista a possibilidade de compensar (pôr a zero) os valores de absorvância elevados que ocorrem para o eluente. Aqui também se verifica um paralelismo com a detecção condutimétrica sem supressor, em que é frequente ter-se de compensar valores de condutividade do eluente relativamente elevados [1].

Aspectos particulares na detecção de aniões

Referiu-se o paralelismo que existe em muitos aspectos entre o método IPD e a detecção condutimétrica sem supressor. Sucede ainda que muitos dos aniões que têm condutividades iónicas a diluição infinita baixas e que favorecem uma boa sensibilidade na detecção condutimétrica, têm também valores elevados de coeficientes de extinção. Isto quer dizer que muitos dos eluentes e condições operacionais são comuns aos dois métodos, o que não só facilitou o desenvolvimento do método IPD como faz com que seja possível que os dois tipos de detecção sejam utilizados em sequência [8].

O pH do eluente é uma variável importante em IPD. Não só influencia a carga do anião deslocador como pode afectar a absortividade molar do eluente. Além disso a utilização de um pH pouco adequado pode ter como consequência uma diminuição da sensibilidade do método. Por exemplo, valores de pH excessivamente elevados, quando se usam como eluentes sais de ácidos aromáticos em separação de aniões, podem ter efeitos negativos porque os iões OH^- vão competir com os do eluente e contribuir para a eluição dos aniões do soluto. Como os iões OH^- não absorvem radiação, o sinal observado vai diminuir. É por esta razão que a sensibilidade na detecção, quando se usa o ftalato como eluente, começa a diminuir para pH > 7.0 [8,34], para o qual o ftalato está completamente dissociado.

Sucede ainda que eluentes com aniões completamente ionizados têm menos tendência a formar picos do sistema do que os que estão parcialmente dissociados [1,3,8,34,35]. Isto significa que a escolha do pH do eluente terá de obedecer a um compromisso entre o ter-se uma sensibilidade máxima e a eliminação dos picos do sistema.

Aspectos particulares na detecção de catiões

As bases aromáticas constituem uma classe importante de eluentes que têm aplicação no método IPD para a análise de catiões e à primeira vista poderia parecer que seriam os eluentes ideais com esta finalidade, pois consti-

tuem a contrapartida em cromatografia catiónica dos ácidos aromáticos em cromatografia aniónica.

Esta previsão é parcialmente verdadeira mas a aplicação destes eluentes deve ser feita criteriosamente. Na verdade, quando se utilizam bases aromáticas a pHs relativamente baixos, por exemplo o ácido picolínico a pH 3.5, verifica-se que a sensibilidade é muito má [36]. A origem deste facto resulta de que a eluição dos solutos catiónicos está a ser feita pela base aromática protonada e pelos iões H^+ presentes. Como o ião H^+ não absorve radiação e a sua presença na banda do soluto implica uma diminuição da concentração da espécie que absorve, a sensibilidade diminui.

Nestas condições, se se pretende uma boa sensibilidade, só as bases aromáticas que estão significativamente protonadas a pH neutro têm aplicação no método IPD para a análise de catiões. Como exemplos de bases aromáticas adequadas podem referir-se [8,25]: 2,6-dimetilpiridina (pKa ~ 6.7), 2-metilpiridina (pKa ~ 5.9), 2-feniletilamina (pKa ~9.8) e a 1,4-fenilenodiamina (pKa ~ 6.2).

Na tabela 1 e na fig. 4 ilustram-se aplicações do método IPD para a análise de catiões mono e divalentes utilizando como eluentes soluções de bases aromáticas.

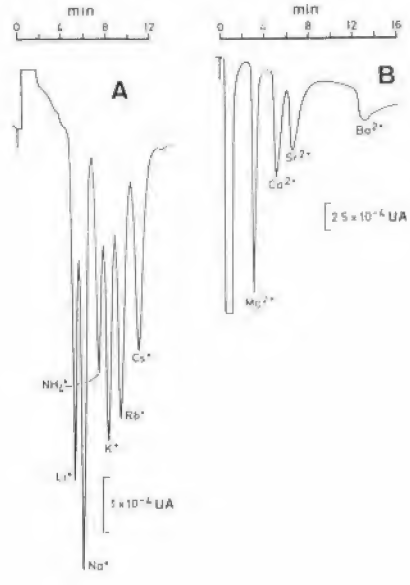


Fig. 4 Detecção espectrofotométrica indirecta de catiões utilizando bases aromáticas como eluentes e uma coluna Waters IC-PAK C (50 x 4.6 mm) a t = 35° C [25].
(A) Cromatograma para catiões monovalentes; eluente: solução de 4-metilbenzilamina (0.1 mM) a pH 6.92 e injecção de 15 µl de uma solução contendo $2x10^{-5}$ M de cada ião.
(B) Cromatograma para catiões divalentes; eluente: solução de feniletilamina (10 mM) a pH 5.49 e injecção de 60 µl de uma amostra contendo 10^{-5} M de cada ião.

Nos exemplos da figura 4 o detector UV está colocado em série com um detector condutimétrico sem supressor. Verificou-se [25] que de uma forma geral na separação de catiões monovalentes os limites de detecção são melhores com o detector condutimétrico no caso do NH_4^+, Rb^+ e Cs^+ e aproximadamente os mesmos no caso do Li^+, Na^+ e K^+. No caso concreto das soluções de 4-metilbenzilaminas os limites de detecção são, em ppb [25]: Li^+ (0.3; 0.2), Na^+ (0.8; 0.8), K^+ (0.4; 0.7), NH_4^+ (0.6; 1.3), Rb^+ (1.3; 4.1) e Cs^+ (2.5; 10.2), indicando-se em primeiro lugar o valor para o detector condutimétrico.

No caso dos catiões divalentes e usando a 2-feniletilamina como eluente, verificou-se que com o método IPD se obtiveram melhores condições de detecção do que com a detecção condutimétrica sem supressor. Mais concre-

tamente, os limites de detecção obtidos foram, em ppb [25]: Mg^{2+} (9; 1.3), Ca^{2+} (19; 3.8), Sr^{2+} (48; 12) e Ba^{2+} (82; 58), indicando-se em primeiro lugar o valor para o detector condutimétrico.

No método IPD para a análise de catiões também podem ser usados eluentes com base em soluções de sais inorgânicos (ex. Cu(II), Co(II), Ni(II), Ce(III)) e complexos iónicos, ex. $[Cu(en)_2]^{2+}$. Na tabela 1 e fig. 5 apresentam-se exemplos de análises de catiões com estes eluentes.

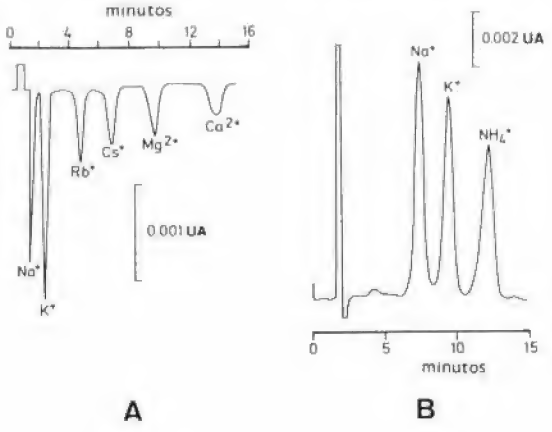


Fig. 5 Exemplos de separação de catiões com detecção espectrofotométrica indirecta utilizando eluentes inorgânicos.

(A) Coluna: Interaction ION-210, eluente (1 ml/min): soluções (0.1 mM) de sulfato de Ce(III) e detecção a 245 nm. Injecção de 20 µl contendo (em ppm): Na^+ (1.6), K^+ (2.1), Rb^+ (7.1), Cs^+ (12), Mg^{2+} (2.5) e Ca^{2+} (1.6). Os limites de deteção foram (em ppb): Na^+ (4), K^+ (20), Rb^+ (100), Cs^+ (200), Mg^{2+} (50) e Ca^{2+} (90) [28].

(B) Coluna: Mitsubishi MCI CPK-08 a 30 °C, eluente (1.0 ml/min): solução (10 mM) de $[Cu(en)_2]SO_4$ e detecção a 295 nm. Injecção de 20 µl contendo (em ng): Na^+ (230), K^+ (390) e NH_4^+ (180). Os limites de detecção determinados neste trabalho [16] (sinal/ruído = 2) são inferiores a 10 ng do ião na amostra injectada, ou seja, aproximadamente da mesma ordem de grandeza do obtido com o método correspondente a (A).

Calibração em IPD

É prática comum em IPD inverter a polaridade de maneira a que os cromatogramas apresentem o seu aspecto usual. Nas figuras apresentadas isto não é feito para que fique bem evidenciada a natureza do fenómeno.

A calibração é feita da maneira usual injectando padrões de concentração conhecida e medindo as 'alturas' das bandas ou a sua área. A questão importante é que para muitos iões a área da banda é independente do ião injectado e depende apenas da quantidade injectada. Isto constitui uma consequência natural da natureza do método de detecção e só não é válido quando os solutos absorvem radiação do comprimento de onda utilizado na detecção. Para estes será necessária uma calibração individual [3,4].

Detecção espectrofotométrica indirecta e evolução da cromatografia iónica

A detecção espectrofotométrica indirecta é uma técnica perfeitamente estabelecida para a análise de aniões e em menor grau para catiões. O mesmo tipo de conceito tem sido aplicado à detecção condutimétrica (ex. ref. 1 e 37), índice de refracção (ex. ref. 10) e fluorescência (ex. refs. 8, 38-42), fosforescência (ex. refs 43 e 44) e absorção atómica (ex. ref. 8 e 45).

A evolução da CI tem sido orientada em boa parte para a determinação simultânea de aniões e catiões, tendo sido abordadas principalmente as áreas:

(a) IPD utilizando um único detector, colunas de permuta aniónica e catiónica ligadas em série e procedendo a uma única injecção de amostra. É possível obter-se o cromatograma conjunto da resposta dos aniões e catiões e os cromatogramas individuais (por desconvolução do primeiro) quer haja coeluição destes ou não (ex. refs. 3 e 46).

(b) Desenvolvimento de técnicas de determinação de catiões e aniões com colunas em série mas em que, através de um sistema adequado de accionamento de válvulas, o eluente só passa por uma coluna de cada vez (ex. ref. 47). Tal como em (a) procede-se a uma única injecção de amostra e apenas se usa uma bomba e um detector (condutimétrico ou espectrofotométrico).

(c) Desenvolvimento de colunas "mistas" para separar aniões e catiões e das técnicas adequadas, nomeadamente: eluentes, controlo de pH e força iónica para uma separação adequada (ex. refs. 48-51).

(d) Desenvolvimento de novas fases estacionárias quer para cromatografia aniónica, quer catiónica, com detecção condutimétrica ou espectrofotométrica (ex. ref 52).

O desenvolvimento de cada uma destas áreas sai no entanto fora do âmbito e objectivos deste texto.

BIBLIOGRAFIA

[1] Parte I - Detecção de Solutos em Cromatografia Iónica - Detector condutimétrico: J. Costa Pessoa, Técnica, 1994, nºI, 63.

[2] Parte II - Detecção de Solutos em Cromatografia Iónica - Detecção directa com o detector espectrofotométrico: J. Costa Pessoa, Técnica, 1994, n.º 3, 67.

[3] H. Small, "Ion Chromatography", Plenum Press, New York, 1989.

[4] H. Small e T.E. Miller, Anal. Chem., 1982, **54**, 462.

[5] A.L. Heckenberg e P.R. Haddad, J. Chromatogr., 1984, **299**, 301.

[6] A. Jardy, M. Caude, A. Diop, C. Curvale e R. Rosset, J. Chromatogr., 1988, **439**, 137.

[7] O.A. Shpigun e Yu. A. Zolotov, "Ion Chromatography in Water Analysis", Ellis Horwood, New York, 1988.

[8] P.R. Haddad e P.E. Jackson, "Ion Chromatography. Principles and Applications", J. Chromatogr. Library, vol. 46, Cap. 12, Elsevier, Amsterdam, 1990.

[9] A. Diop, A. Jardy, M. Caude e R. Rosset, Analusis, 1986, **14**, 67.

[10] P.R. Haddad e A.L. Heckenberg, J. Chromatogr., 1982, **252**, 177.

[11] B.E. Andrew, J. HRGC & GC, 1985, **8**, 189.

[12] A. Laurent e R. Bourdon, Annal. Pharm. Franc., 1978, **36**, 453.

[13] G. Brandt e A. Kettrup, Fres. Z. Anal. Chem., 1985, **320**, 485.

[14] S. Rapsomanikis e R.M. Harrison, Anal. Chim. Acta, 1987, **199**, 41.

[15] P.E. Jackson e P.R. Haddad, J. Chromatogr., 1986, **355**, 87.

[16] K. Hayakawa, T. Sawada, K. Shimbo e M. Miyazaki, Anal. Chem., 1987, **59**, 2241.

[17] H. Sato, Anal. Chim. Acta, 1988, **206**, 281.

[18] C.A. Hordijk, C.P.C.M. Hagenaars e T.E. Cappenberg, J. Microbiol. Methods, 1984, **2**, 49.

[19] W.D. MacMillan, J.HRGC & GC, 1984, **7**, 102.

[20] R. Golombek e G. Schwedt, J. Chromatogr., 1986, **367**, 69.

[21] C.A. Hordijik e T.E. Cappenberg, J. Microbiol. Methods, 1985, **3**, 205.

[22] J.R. Larson e C.D. Pfeiffer, J. Chromatogr., 1983, **259**, 519.

[23] D.L. McAleese, Anal. Chem., 1987, **59**, 541.
[24] T.A. Walker, J. Chromatogr., 1989, **466**,438.
[25] P.R. Haddad e R.C. Foley, Anal. Chem., 1989, **61**, 1435.
[26] T. Miller Jr., Adv. Instrum., 1983, **38**, 347.
[27] M. Miyazaki, K. Hayakawa e S.G. Choi, J. Chromatogr., 1985, **323**, 443.
[28] J.H. Sherman e N.D. Danielson, Anal. Chem., 1987, **59**, 490.
[29] J.H. Sherman, N.D. Danielson e J.W. Hazey, J. Agric. Food Chem., 1988, **36**, 966.
[30] H. Shintani, K. Tsuji e T. Oba, Bunseki Kagaku, 1985,**34**, 109.
[31] C.A. Chang, Q. Wu e C. Sheu, J. Chromatogr., 1987, **404**, 282.
[32] K. Hayakawa e M. Miyazaki, LC.GC, 1988, **6**, 509.
[33] M. Qureshi, K.G. Varshney e R.C. Kaushik, Anal. Chem., 1973, **45**, 2433.
[34] D.T. Gjerde e J.S. Fritz, "Ion Chromatography", Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1987.
[35] P.E. Jackson e P.R. Haddad, J. Chromatogr., 1985, **346**, 125.
[36] R.C.L. Foley e P.R. Haddad, J. Chromatogr., 1986, **366**, 13.
[37] T. Okada e T. Kuwamoto, Anal. Chem., 1983, **55**, 1001.
[38] S.I. Mho e E.S. Yeung, Anal. Chem., 1985, **57**, 2253.
[39] S. Rapsomanikis e R.M. Harrison, Anal. Chim. Acta., 1987, **199**, 41
[40] J.H. Sherman e N.D. Danielson, Anal. Chem., 1987, **59**, 1483.
[41] P.G. Rigas e D.J. Pietrzyk, Anal. Chem., 1988, **60**, 1650.
[42] C. Gooijer, P.R. Markies, J.J. Donkerbroek, N.H. Velthorst e R.W. Frei, J. Chromatogr., 1984, **289**, 347.
[43] J.J. Donkerbroek, A.C. Veltkamp, C. Gooijer, N.H. Velthorst e R.W. Frei, Anal. Chem., 1983, **55**, 1866.
[44] R.A. Baumann, D.A. Kamminga, H. Derlagen, C. Gooijer, N.H. Velthorst e R.W. Frei, J. Chromatogr., 1988, **439**, 165.
[45] S. Maketon, E.S. Otterson e J.G. Tarter, J. Chromatogr., 1986, **386**, 395.
[46] Z. Iskandarani e T.E. Miller, Jr., Anal. Chem., 1985, **57**, 1591.
[47] R. Saari-Nordhaus, L. Nair e J.M. Anderson, Jr., J. Chromatogr., 1992, **602**, 127.
[48] R. Saari-Nordhaus e J.M. Anderson, Jr., Anal. Chem., 1992, **64**, 2283.
[49] D.J. Pietrzyk e D.M. Brown, J. Chromatogr., 1989, **466**, 291.
[50] D.J. Pietrzyk e D.M. Brown, Anal. Chem., 1986, **58**, 2254.
[51] R. Saari-Nordhaus e J.M. Anderson, Jr., J. Chromatogr., 1991, **549**, 257.
[52] I. Vins e R. Saari-Nordhaus, J. Chromatogr., 1993, **640**, 49, e referências aí citadas.

A MECÂNICA QUÂNTICA DE HEISENBERG

"...a small path that led from the darkness towards the light of a new physics..."

*João Paulo Neves Monteiro dos Santos**

Original Submetido em: 23 de Novembro de 1994

ABSTRACT

This text intends to be a brief description of the existing relation betwen classical and quantum mechanics in Heisenberg's early formulation. The historical evolution is closely followed although the text doesn't intend to be a historical essay.

The purpose of this text is also to present quantum mechanics from a different perspective and, perhaps, contribute for a better understanding of this fascinating subject.

1. INTRODUÇÃO

O objectivo deste texto é apresentar a mecânica quântica tal como ela surgiu primeiramente. Não será portanto referida a formulação posterior de Schrödinger que lhe é equivalente nem o trabalho de interpretação da nova mecânica que se lhe seguiu.

2. A CINEMÁTICA QUÂNTICA

1. TEORIA DA RADIAÇÃO: MECÂNICA QUÂNTICA VS. MECÂNICA CLÁSSICA

Historicamente a teoria quântica da radiação baseia-se nos três pressupostos seguintes[1]:

I – Um sistema limitado é estável apenas para um conjunto discreto de energias às quais correspondem estados ditos estacionários.

II – Uma vez que cada estado estacionário possui energia constante, apenas podem ocorrer transferências de energia com o exterior como resultado da transição do sistema entre dois estados estacionários.

III – A radiação emitida ou absorvida em cada transição é monocromática sendo a sua frequência dada por $E_n - E_{n'} = \hbar\omega$ em que E_n e $E_{n'}$ são as energias dos estados *n* e *n'* respectivamente.

Classicamente, dado um sistema periódico as suas variáveis podem ser escritas em série de Fourier.

$$A = \sum_{\tau=-\infty}^{+\infty} A_\tau e^{i\omega\tau t}$$

Um sistema deste género emite ou absorve radiação de frequência $\tau\omega$. Tudo se passa como se o sistema fosse substituído por um conjunto de osciladores harmónicos oscilando com frequências $\tau\omega$, cada um contribuindo com a sua frequência para o espectro.

Podemos ver o sistema quântico como um conjunto de osciladores virtuais de frequências correspondentes a cada risca do espectro. Tudo se passa então como se uma transição entre dois níveis fizesse ressoar um oscilador virtual com a frequência adequada responsável pela emissão (absorção) de energia.

Fisicamente, a origem das frequências dos osciladores virtuais é completamente diferente em mecânica clássica e em mecânica quântica. Classica-

[1] Bohr, N. *On the theory of line spectra* in [Van der Waerden]

* Monitor no Dept. Matemática IST

mente a frequência da radiação está estritamente relacionada com o período da trajectória. Na teoria quântica está relacionada com o espaçamento entre níveis de energia. Classicamente temos, usando variáveis acção ângulo

$$\omega\tau = \frac{\partial H}{\partial I}\tau$$

e quanticamente

$$\omega(n+\tau,n) = \frac{1}{\hbar}\left[H(n+\tau) - H(n)\right] \tag{1}$$

sendo $\omega(n+\tau,n)$ a frequência emitida na transição do nível $n+\tau$, para o n. Desenvolvendo o segundo membro desta equação em série de Taylor obtém-se

$$\omega(n+\tau,n) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial H}{\partial n}\tau + o(\tau) = \frac{\partial H}{\partial(n\hbar)}\tau + o(\tau)$$

A igualdade das expressões clássica e quântica no limite obriga a que

$$I = n\hbar + C \Leftrightarrow \frac{\partial I}{\partial n} = \hbar \tag{2}$$

para $C=0$ estas são as conhecidas regras de quantização de Bohr--Sommerfeld. Em rigor pode-se provar que $C = \hbar/2$[2].

É importante notar que a passagem para a mecânica clássica se faz à custa da transformação duma diferença numa derivada. Este processo é perfeitamente geral.

Uma diferença essencial entre sistemas clássicos e quânticos é que em mecânica clássica o sistema emite continuamente radiação enquanto um sistema quântico apenas emite radiação quando se dá uma mudança do nível de energia. De facto, para n grande os níveis de energia estão muito próximos e a interacção do sistema com o exterior (que existe sempre mesmo nos sistemas mais bem isolados), que pode ser perfeitamente desprezável para outros efeitos, torna-se demasiado grande em comparação com a distância entre níveis o que origina a instabilidade prevista pela teoria clássica.

Além da frequência há que considerar também a intensidade da radiação. Em mecânica quântica esta é dada por $n\hbar\omega$ sendo n o n.º de fotões de frequência ω emitidos (absorvidos). Como em cada transição é apenas emitido um fotão, a intensidade está relacionada com o número de transições ou, em última análise, com a probabilidade de uma transição ocorrer. Em mecânica clássica a intensidade está relacionada com a amplitude de oscilação do oscilador virtual associado à transição e responsável pela emissão (absorção) da radiação. É portanto razoável supor que esta amplitude esteja de alguma forma relacionada com a probabilidade de transição.

2. AS AMPLITUDES DE TRANSIÇÃO

Em mecânica quântica as grandezas físicas, que em mecânica clássica estavam estritamente relacionadas com as órbitas periódicas (as trajectórias) passam a depender de dois estados estacionários. É pois razoável representar uma grandeza física como um conjunto de osciladores virtuais, ou seja, pelas amplitudes de transição $Ae^{i\omega.t}$ dependentes de dois estados estacionários, em que A representa a probabilidade de transição e ω a distância entre os níveis. Ao fazê-lo abandonamos o conceito de trajectória para nos fixarmos apenas no que é observado experimentalmente, as transições entre níveis.

---

[2] Ver por exemplo [Landau]

Representemos as amplitudes por A_α e $\omega_\alpha = \omega.\alpha$ em mecânica clássica e por $A(n,n-\alpha)$ e $\omega(n,n-\alpha)$ em mecânica quântica. Põe-se agora o problema de encontrar as leis a que obedecem estas quantidades de transição. Façamos uma analogia com o caso clássico: A soma entre duas grandezas escritas em série de Fourier é dada classicamente por

$$A+B=\sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty}(A_\alpha+B_\alpha)e^{i\omega\alpha.t}=\sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty}(A+B)_\alpha e^{i\omega\alpha.t}$$

pelo que quanticamente é natural escrever

$$A+B\sim\left[A(n,n-\alpha)+B(n,n-\alpha)\right]e^{i\omega(n,n-\alpha)t}=(A+B)(n,n-\alpha)e^{i\omega(n,n-\alpha)t} \quad (3)$$

Identicamente teremos, para a derivação em ordem ao tempo

$$\dot{A}\sim\frac{\partial}{\partial t}\left[A(n,n-\alpha)e^{i\omega(n,n-\alpha).t}\right]=i\omega(n,n-\alpha)A(n,n-\alpha)e^{i\omega(n,n-\alpha).t} \quad (4)$$

O problema da multiplicação é mais complicado. Consideremos duas séries de Fourier

$$A=\sum_{\tau=-\infty}^{+\infty}A_\tau e^{i\omega\tau.t} \qquad B=\sum_{\tau=-\infty}^{+\infty}B_\tau e^{i\omega\tau.t}$$

O seu produto dá

$$AB=\sum_\tau\sum_{\tau'}A_\tau B_{\tau'}e^{i(\omega\tau+\omega\tau').t}=\sum_\alpha\left[\sum_\beta A_{\alpha-\beta}B_\beta e^{i(\omega_{\alpha-\beta}+\omega_\beta)t}\right]=\sum_\alpha\left[\sum_\beta A_{\alpha-\beta}B_\beta\right]e^{i\omega\alpha.t}=\sum_\alpha(AB)_\alpha e^{i\omega\alpha.t}$$

Quanticamente deveríamos ter algo como

$$AB\sim(AB)(n,n-\alpha)e^{i\omega(n,n-\alpha)t}=\sum_\beta\left[A(n,n-\alpha+\beta)B(n,n-\beta)e^{i(\omega(n,n-\alpha+\beta)+\omega(n,n-\beta))t}\right]$$

No entanto esta expressão não pode estar certa pois as exponenciais são incompatíveis. Classicamente as exponenciais eram compatíveis porque é válida a relação

$$\omega_{\alpha-\beta}+\omega_\beta=\omega.(\alpha-\beta)+\omega.\beta=\omega_\alpha$$

que permitia às exponenciais dentro do somatório não dependerem de β. A relação análoga em mecânica quântica é o *princípio de combinação de Ritz* que é uma consequência directa da estrutura de níveis:

$$\omega(n,n-\beta)+\omega(n-\beta,n-\alpha)=\omega(n,n-\alpha)$$

Usando esta relação podemos então escrever

$$AB\sim\sum_\beta A(n,n-\beta)B(n-\beta,n-\alpha)e^{i\left[\omega(n,n-\beta)+\omega(n-\beta,n-\alpha)\right]t}=(AB)(n,n-\alpha)e^{i\omega(n,n-\alpha)t} \quad (5)$$

Um facto novo bastante importante surge com esta regra de multiplicação. A multiplicação deixa de ser comutativa, ou seja, em geral $AB-BA\neq 0$.

3. SISTEMAS QUASIPERIÓDICOS

Num sistema quasiperiódico com *n* graus de liberdade as grandezas físicas podem ser escritas na forma [Goldstein]

$$A = \sum_{\tau_1 \ldots \tau_k = -\infty}^{+\infty} A_{\tau_1 \ldots \tau_k} e^{i\left\{\sum_{i=1}^{k} m_i \tau_i\right\}}$$

A relação com a mecânica quântica faz-se exactamente da mesma forma. Tem-se então

$$\omega . \tau = \sum_i \omega_i \tau_i = \sum_i \frac{1}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial n_i} \tau_i \quad , \quad \omega(n_i + \tau_i, n_i) = \frac{1}{\hbar}\left[H(n_i + \tau_i) - H(n_i)\right]$$

obtendo-se desta vez as regras de quantização na sua forma mais geral $I_i = \hbar n_i$. Como consequência destas últimas relações passam a existir mais que um número quântico a caracterizar o sistema, pelo menos no limite clássico, o que tem uma consequência importante: se as frequências não forem independentes, isto é, se se puder ter $\sum_{i=1}^{k} \tau_i \omega_i = 0$ então ocorre uma degenerescência, isto é, o sistema quântico possui dois níveis distintos com a mesma energia. Tais sistemas dizem-se degenerados.

4. CONSTANTES DO MOVIMENTO

As constantes do movimento adquirem uma forma particularmente simples. Para que as amplitudes de transição $A(n, n-\alpha)e^{-i\omega(n,n-\alpha)t}$ sejam independentes do tempo é necessário que

$$\omega(n, n-\alpha) = 0 \text{ ou } A(n, n-\alpha) = 0$$

Ora para sistemas não degenerados $\omega(n, n-\alpha) = 0 \Leftrightarrow \alpha = 0$ pelo que apenas os termos da forma $A(n,n)$ são diferentes de zero. Este resultado pode ser estendido ao caso de sistemas degenerados[3].

3. A DINÂMICA QUÂNTICA

Até agora temos estado preocupados com a cinemática quântica, ou seja, o modo como as grandezas físicas são representadas na mecânica quântica. Falta descobrir as leis físicas que governam as quantidades que estudámos.

Consideremos agora a equação (4). Usando (1) e notando que apenas os $H(n,n)$ são diferentes de 0 obtemos a importante relação

$$\dot{A} = \frac{i}{\hbar}\left(H(n,n) - H(n-\alpha, n-\alpha)\right)A(n, n-\alpha)e^{i\omega(n,n-\alpha)t} = \frac{i}{\hbar}(HA - AH) \qquad (6)$$

Torna-se portanto de importância crucial a compreensão do significado de expressões da forma $AB - BA$, expressões a que chamaremos daqui em diante comutador.

5. AS REGRAS DE QUANTIZAÇÃO DE BOHR-SOMMERFELD MECÂNICA QUÂNTICA

Calculemos as variáveis acção em mecânica quântica

$$I = \frac{1}{2\pi}\oint p dq = \frac{1}{2\pi}\int_0^T p\dot{q}dt$$

Temos então, usando a equação (4)

$$I(n+\alpha,n) = \frac{I}{2\pi}\int_0^T \sum_\beta p(n+\alpha,n+\beta)\left[i\omega(n+\beta,n)q(n+\beta,n)\right]e^{i\omega(n+\alpha,n)t}dt$$

Em mecânica clássica o integral é tomado sobre um período. Este conceito não pode ser facilmente transferido para mecânica quântica pelo que a expressão acima apenas pode ser considerada no limite clássico. Aí, a relação $\omega(n+\beta,n) \approx \beta.\omega$, permite-nos considerar o período como sendo $T = \frac{2\pi}{\omega}$. Integrando, todos os termos excepto os que não contêm o tempo dão zero devido à periodicidade da exponencial. Obtemos então

$$I(n,n) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sum_\beta i\omega.\beta.p(n,n+\beta)q(n+\beta,n)dt = i\sum_\beta \beta.p(n,n+\beta)q(n+\beta,n)$$

Segundo a equação (2) temos então

$$\frac{\partial I}{\partial n}(n,n) = \hbar = i\sum_\beta \beta\frac{\partial}{\partial n}\left[p(n,n+\beta)q(n+\beta,n)\right]$$

Tranformando as derivadas em diferenças obtemos finalmente

$$-i\hbar = \sum_\beta \left[p(n,n+\beta)q(n+\beta,n) - p(n-\beta,n)q(n,n-\beta)\right] = (pq-qp)(n,n)$$

Vejamos agora que todas as amplitudes $(pq-qp)(n+\alpha,n)$ se anulam:

Para um hamiltoneano da forma $H = \frac{p^2}{2m} + V(q)$ é fácil de ver que

$$\frac{d}{dt}(pq) = \dot{p}q + p\dot{q} = -\frac{\partial V}{\partial q}q + p\frac{p}{m} = -q\frac{\partial V}{\partial q} + \frac{p}{m}p = q\dot{p} + \dot{q}p = \frac{d}{dt}(qp)$$

logo $\frac{d}{dt}(pq-qp) = 0$, $pq-qp$ é uma constante do movimento e é válida a importante relação

$$pq - qp = -i\hbar \tag{7}$$

Este resultado pode ser estendido a hamiltoneanos mais gerais.

6. O LIMITE CLÁSSICO DO COMUTADOR

Dadas duas grandezas físicas *A* e *B* calculemos $AB-BA$ no caso unidimensional

$$(AB-BA)(n,n-\alpha-\beta) = A(n,n-\alpha)B(n-\alpha,n-\alpha-\beta) - B(n,n-\beta)A(n-\beta,n-\alpha-\beta)$$

---

[3] Trata-se do problema da diagonalização duma matriz com valores próprios de multiplicidade superior a sem.

onde por simplicidade se suprimiu os somatórios. Prosseguindo obtemos

$$\left[A(n,n-\alpha)-A(n-\beta,n-\alpha-\beta)\right]B(n,n-\beta)-\left[B(n,n-\beta)-B(n-\alpha,n-\beta-\alpha)\right]A(n,n-\alpha)$$

Podemos agora passar as diferenças a derivadas:

$$A(n,n-\alpha)-A(n-\beta,n-\alpha-\beta)\approx\beta\frac{\partial A}{\partial n}(n-\beta,n-\alpha-\beta)$$

Ficamos então com

$$\frac{\partial A}{\partial n}(n-\beta,n-\alpha-\beta)\beta.B(n,n-\beta)-\frac{\partial B}{\partial n}(n-\alpha,n-\beta-\alpha)\alpha.A(n,n-\alpha)$$

Como as amplitudes de transição são da forma Ae^{iw} com w=ωt a variável ângulo obtemos

$$\alpha.A(n,n-\alpha)=-i\frac{\partial A}{\partial w}(n,n-\alpha)$$

e substituindo acima temos

$$-i\left[\frac{\partial A}{\partial n}(n-\beta,n-\alpha-\beta)\frac{\partial B}{\partial w}(n,n-\beta)-\frac{\partial B}{\partial n}(n-\alpha,n-\beta-\alpha)\frac{\partial A}{\partial w}(n,n-\alpha)\right]$$

Usando as regras de quantização de Bohr-Sommerfeld temos

$$i\hbar\left[\frac{\partial A}{\partial w}(n,n-\alpha)\frac{\partial B}{\partial I}(n-\alpha,n-\alpha-\beta)-\frac{\partial B}{\partial w}(n,n-\beta)\frac{\partial A}{\partial I}(n-\beta,n-\alpha-\beta)\right]$$

Obtemos finalmente a relação pretendida

$$AB-BA\sim i\hbar\frac{\partial A}{\partial w}\frac{\partial B}{\partial I}-\frac{\partial B}{\partial w}\frac{\partial A}{\partial I}=i\hbar\{A,B\} \tag{8}$$

em que $\{A,B\}$ é o parênteses de Poisson.

Para sistemas com vários graus de liberdade *A* e *B* dependem de mais números quânticos. As contas prosseguem como anteriormente com a ressalva que agora se tem

$$A(n_i,n_i-\alpha_i)-A(n_i-\beta_i,n_i-\alpha_i-\beta_i)\sim-i\sum_{i=1}^{k}\beta_i\frac{\partial A}{\partial n_i} \tag{9}$$

de tal forma que no final se obtem

$$AB-BA\sim i\hbar\sum_{i=1}^{k}\frac{\partial A}{\partial w_i}\frac{\partial B}{\partial I_i}-\frac{\partial B}{\partial w_i}\frac{\partial A}{\partial I_i}\sim i\hbar\{A,B\}$$

O limite clássico do comutador é portanto o parênteses de Poisson.

7. O SIGNIFICADO DO COMUTADOR

A relação entre o comutador e o parênteses de Poisson vai muito além do visto na secção anterior. De facto, classicamente temos $\dot{A}=\{A,H\}$, expressão em tudo análoga à equação (6). Por outro lado a expressão (7) tem o

seu equivalente clássico na igualdade $\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$. O parênteses de Poisson não é portanto apenas o limite clássico do comutador. O comutador é o equivalente quântico do parênteses de Poisson. Assim, a dinâmica quântica é em tudo semelhante à clássica. No entanto, a representação das grandezas, a cinemática, é algo completamente novo: descreve apenas aquilo que é observado experimentalmente — transições entre níveis — tendo desaparecido o conceito base da mecânica clássica, a trajectória.

4. CONCLUSÃO

Foi assim que surgiu primeiramente a mecânica quântica. Seguiu-se um longo trabalho de compreensão da teoria e das diferenças profundas que a separam da mecânica clássica do qual podemos destacar a interpretação probabilística da função de onda, de Born, as relações de incerteza de Heisenberg e, mais recentemente, a desigualdade de Bell.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Prof. Gustavo Castelo Branco a análise cuidadosa do manuscrito e as sugestões apresentadas.

BIBLIOGRAFIA

— **Van der Waerden, B. L.** - Sources of Quantum Mechanics
North-Holand Publishing Company, Amsterdam

— **Born, Max** - Física Atómica
Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa

— **Goldstein** - Classical Mechanics
Addison-Wesley

— **Zaslavsky, G. M.** - Chaos in Dynamic Systems
Harwood Academic Publishers

— **Landau, L.D. & Lifshitz, E.M.**
Mecânica Quântica — Teoria não relativista Mir, Moscovo

ALCATEL
PORTUGAL

O seu parceiro de confiança em sistemas de comunicação

EQUAÇÃO DE DUFFING E MÉTODO DE LIAPUNOV-SCHMIDT

PONTOS HOMOCLÍNICOS TRANSVERSOS E CAOS

Diogo Luís Aguiar Gomes*

Original Submetido em 7 de Dezembro de 1994

RESUMO

Apresenta-se a equação de Duffing e o método de Liapunov-Schmidt. Aplicando este último mostra-se a existência de pontos homoclínicos transversos na equação de Duffing perturbada e consequentemente a existência de comportamento caótico.

1. A EQUAÇÃO

A equação de Duffing surgiu originalmente no estudo de fenómenos eléctricos em 1918 (artigo original **Duffing**, G "Erzwungene Schwingungen bei Verändelicher Eigenfrequenz und ihre Technische Bedeutung", Braunschweig. Samm Vieweg, 1918). Ela aparece ligada a problemas de sub-harmónicas em linhas de alta tensão ou circuitos oscilantes com saturação magnética [2]. É ainda utilizada para descrever diversos fenómenos físicos como por exemplo a trajectória de uma partícula de massa unitária num potencial da forma

$$V(x) = -\frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{4}, \tag{1}$$

cujo hamiltoneano é $H(x,\dot{x}) = \frac{\dot{x}^2}{2} - \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{4}$ [3].

Quando é introduzido atrito e um forçamento periódico, a equação de Duffing toma a forma

$$\begin{cases} \dot{x} = y \\ \dot{y} = x - x^3 + \lambda_1 y + \lambda_2 \cos(t). \end{cases} \tag{2}$$

Diversas propriedades interessantes têm sido observada em sistemas que obedecem a esta equação. Por exemplo, variando os valores dos parâmetros aparecem órbitas de períodos cada vez mais longos, sempre sub-múltiplos do forçamento, até que a uma dada altura se atinge uma região de aperiodicidade [2]. Neste artigo procuramos apresentar uma nova prova da existência de comportamento caótico [4] por parte das soluções do problema utilizando o método de Liapunov-Schmidt. Este corresponde de certo modo a um teorema da função implícita generalizado, que inclui como caso particular o método de Melnikov vulgarmente utilizado para mostrar a existência de caos (por exemplo [3] e [4] utilizam o método de Melnikov para demonstrar a existência de comportamentos caóticos na equação de Duffing).

O sistema não perturbado $(\lambda_1 = \lambda_2 = 0)$ possui duas órbitas homoclínicas da forma [4]

$$\begin{bmatrix} p_0(t) \\ \dot{p}_0(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \pm\sqrt{2}\operatorname{sech}(t) \\ \mp\sqrt{2}\operatorname{sech}(t)\tanh(t) \end{bmatrix}. \tag{3}$$

* Monitor no Dep. de Matemática/IST

Na última secção demonstraremos que é através da perturbação destas órbitas que aparece o comportamento caótico. Assim quando este potencial é substituído por um da forma $V(x)=\frac{x^2}{2}+\frac{x^4}{4}$, com um único mínimo não aparece a bifurcação homoclínica (uma vez não existe uma órbita homoclínica no sistema original) não havendo portanto caos.

2. O MÉTODO

O método de Liapunov-Schmidt é uma das ferramentas mais poderosas para encontrar e descrever as soluções de problemas da forma

(4) $$Ax = N(x,\lambda)$$

onde *A* é um operador linear contínuo de $X \to Z$ (*X* e *Z* espaços de Banach), $N(x,\lambda)$ é a parte não linear do problema $(N(0,0)=0 \text{ e } N_x(0,0)=0)$ e λ é um parâmetro ($\lambda \in \Lambda$, Λ é um espaço arbitrário de parâmetros).

O primeiro caso que vamos analisar é quando A é não singular. Nesta situação o método de Liapunov-Schmidt reduz-se ao teorema da função implícita e garante que para λ numa vizinhança suficientemente pequena da origem existe uma única função $x^*(\lambda)$ que satisfaz (4).

O caso seguinte a estudar é quando A é singular e existem projecções contínuas *U* e *E* tais que

$$U\,X \equiv X_U = \tilde{N}(A) \qquad E\,Z \equiv Z_E = \tilde{R}(A),$$

em que $\tilde{N}(A)$ e $\tilde{R}(A)$ são respectivamente o núcleo e contradomínio de A. Se $\dim(\tilde{N}(A)) = \dim(\tilde{R}^{\perp}(A))$, finitas, podemos transformar a equação (4) no seguinte sistema

(5) $$\begin{cases} EAx = EN(x,\lambda) \\ (I-E)Ax = (I-E)N(x,\lambda) \end{cases}$$

Se definirmos $x = y+z$ onde $y \in X_U$ e $z \in X_{I-U}$ e atendermos à definição de *E* (notando que $(I-E)A=0$) temos

(6) $$\begin{cases} Az = EN(y+z,\lambda) \\ 0 = (I-E)N(y+z,\lambda) \end{cases}$$

Da primeira equação do sistema é possível encontrar uma função $z^*(y,\lambda) \in X_{I-U}$, única, uma vez que as condições do teorema da função implícita são verificadas. De facto existe um operador $K: Z_E \to X_{I-U}$ ($K = A^{-1}$, no domínio conveniente) tal que a equação $z = KEN(y+z,\lambda)$ é equivalente à primeira equação do sistema. Substituindo z na segunda equação do sistema, obtem-se a *função de bifurcação*

(7) $$G(y,\lambda) = (I-E)N(y+z^*(y,\lambda),\lambda)$$

cujos zeros (se existirem) determinam as soluções de (4).

Temos portanto um método que permite dividir um problema de dimensão elevada ou até infinita num problema de dimensão menor (eventualmente de dimensão 1) e noutro cuja solução é garantida pelo teorema da função implícita.

3. PONTOS HOMOCLÍNICOS TRANSVERSOS

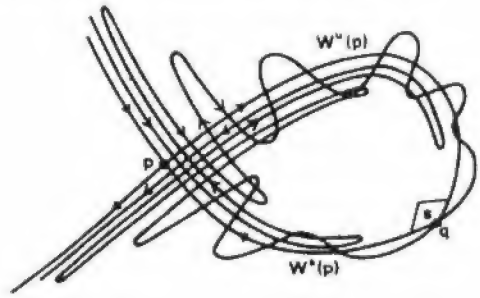
Definimos a aplicação de Poincaré (P) para a equação (2) como sendo a aplicação que ao ponto p associa o ponto $P(p)=\Phi(p,2\pi)$ onde $\Phi(a,t)$ é a aplicação fluxo induzida pela equação diferencial [1]. A aplicação de Poincaré dá-nos assim a solução da equação diferencial com condições iniciais *p* após um período de forçamento.

Chamamos a um ponto *q* ponto homoclínico a *p* (*p* ponto fixo hiperbólico e diferente de *q*) se a sua órbita através da aplicação de Poincaré se aproximar de *p* qualquer que seja o sentido do tempo $\left(i.e., \lim_{n\to\pm\infty} P^n(q)=p\right)$ é então imediato que *q* pertence à intersecção das variedades estável e instável do ponto *p*.

Se a intersecção em *q* das variedades estável e instável for transversal então o ponto *q* será chamado de homoclínico transverso. A existência de um destes pontos implica a existência de uma infinidade destes (basta pensar nas iteradas de *q*). Implica também que as variedades estáveis e instáveis do ponto *p* se acumulem sobre si próprias de um modo complicado como mostra o seguinte lema [5]

Lema 1 (lema da inclinação ou λ-lema). *Seja f um difeomorfismo* C^1 *em* R^n *com um ponto fixo hiperbólico p. Sejam s e u a dimensão das variedades estável* $\left(W^s(p)\right)$ *e instável* $\left(W^u(p)\right)$ $(s+u=n)$. *Seja então D uma bola de dimensão u em* $W^u(p)$ *e K uma bola de dimensão u que intersecta* $W^s(p)$ *transversalmente num ponto q. Então* $\bigcup_{n\geq 0} f^n(K)$ *contém bolas de dimensão u arbitrariamente* C^1 *próximas de D.*

No caso de estarmos em presença de uma intersecção homoclínica transversa podemos escolher *K* de modo a que esteja em $W^u(p)$, tal implica imediatamente que as duas variedades se dobram e acumulam de uma forma complicada como se pode ver na figura seguinte.



De facto é possível mostrar que a aplicação de Poincaré tem um conjunto numerável de órbitas periódicas com períodos arbitrariamente grandes, bem

[1] considerando a equação $\dot{t}=1$ com $t\in S^1$, tal como é feito em [4]

como um conjunto não numerável de órbitas não periódicas e uma órbita densa. Por outro lado, é também possível demonstrar que, devido à transversalidade, qualquer difeomorfismo C^1 próximo da aplicação de Poincaré possui uma estrutura de órbitas topológicamente semelhante a esta [1].

4. CAOS

Da primeira parte sabemos que a equação (2) sem perturbações tem duas órbitas homoclínicas. Consideremos, por exemplo, a seguinte órbita

(8) $$\begin{bmatrix} p_0(t) \\ \dot{p}_0(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{2}\operatorname{sech}(t) \\ -\sqrt{2}\operatorname{sech}(t)\tanh(t) \end{bmatrix}.$$

Nesta secção vamos provar que para determinados valores do parâmetro esta órbita dá origem ao aparecimento de pontos homoclínicos transversos.

Consideremos então o seguinte sistema de coordenadas, que acompanha a órbita homoclínica,

(9) $$\begin{bmatrix} x(t) \\ y(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_0(t+\phi) + u(t) \\ \dot{p}_0(t+\phi) + v(t) \end{bmatrix}.$$

Então podemos reescrever a equação (2) na forma (4)

(10) $$Ah = N(h, \lambda_1, \lambda_2),$$

onde $h = [u \quad v]^T$ com

$$Ah = \begin{bmatrix} \dot{u} - v \\ \dot{v} - (1 - 3p_0^2(t))u \end{bmatrix},$$

e

$$N(h, \lambda_1, \lambda_2) = \begin{bmatrix} 0 \\ -3p_0(t)u^2 - u^3 + \lambda_1 \dot{p}_0(t) + \lambda_1 v + \lambda_2 \cos(t - \phi) \end{bmatrix},$$

ou seja

$$N(h, \lambda_1, \lambda_2) = \begin{bmatrix} 0 \\ \lambda_1 \dot{p}_0(t) + \lambda_2 \cos(t - \phi) \end{bmatrix} + O(u^2 + \lambda_1 v).$$

Note-se que a fase ϕ foi introduzida no coseno por mudança da origem dos tempos, simplificando ligeiramente a expressão.

Estamos agora em condições de aplicar o método de Liapunov-Schmidt. De facto, se escolhermos para domínio do operador *A* o conjunto *X* das funções $R \to R^2$ diferenciáveis e limitadas (com a norma $\|h\| = \sup|h| + \sup|\dot{h}|$) e conjunto de chegada *Z* das funções $R \to R^2$ contínuas e limitadas (com a norma $\|\omega\| = \sup|\omega|$), *A* é linear e contínuo. Considerando a equação homogénea $Ah_0 = 0$, é fácil mostrar que o núcleo do operador *A* é

(11) $$\tilde{N}(A) = \operatorname{span}\left\{ \begin{bmatrix} \dot{p}_0(t) \\ \ddot{p}_0(t) \end{bmatrix} \right\}.$$

De facto temos apenas de verificar não existem mais soluções linearmente independentes da equação homogénea que se encontrem em *X*; como se trata de uma equação do segundo grau existem duas soluções linearmente independentes *p(t)* e *q(t)*. Consideremos então a matriz fundamental

$$W(t)=\begin{bmatrix} \dot{p}_0(t) & q(t) \\ \ddot{p}_0(t) & \dot{q}(t) \end{bmatrix}.$$

Sabemos pela fórmula de Jacobi que

$$\det W(t)=\det W(0)\, e^{\int_0^t \operatorname{tr} B(s)ds}$$

em que *B(t)* verifica $\dot{h}_0(t)=B(t)h_0(t)$ ou seja

$$B(t)=\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1-3p_0^2(t) & 0 \end{bmatrix}.$$

Como o traço de *B(t)* é nulo, podemos escolher um factor multiplicativo conveniente de modo a que $\det W(0)=\det W(t)=1$, tal implica $\dot{p}_0(t)\dot{q}(t)-q(t)\ddot{p}(t)=1$. Como $\lim_{t\to\pm\infty}\dot{p}_0(t)=\lim_{t\to\pm\infty}\ddot{p}_0(t)=0$ é imediato que $q(t)$ e $\dot{q}(t)$ não são limitadas não pertencendo portanto a *X*.

Analisando o operador adjunto (A^*) e a equação homogénea

$$A^*\omega=\dot{\omega}-B^T\omega=0,$$

é imediato que a sua solução fundamental *Q(t)* é (não esquecendo que $\det W(0)=1$)

$$Q(t)=\left(W^{-1}\right)^T(t)=\begin{bmatrix} \dot{q}(t) & -\ddot{p}_0(t) \\ q(t) & \dot{p}_0(t) \end{bmatrix}.$$

Assim, utilizando um argumento semelhante ao anterior, concluimos que

$$\tilde{N}(A^*)=\operatorname{span}\left\{\begin{bmatrix} -\ddot{p}_0(t) \\ \dot{p}_0(t) \end{bmatrix}\right\}=\tilde{R}^{\perp}(A)$$

uma vez que o núcleo do adjunto é o sub-espaço ortogonal à imagem do operador.

Neste momento a aplicação do teorema de Liapunov-Schmidt é imediata. Defina-se então a seguinte projecção sobre $\tilde{R}(A)$

(12) $$Ez=z-\frac{m}{b}\int_{-\infty}^{+\infty} m.z\, dt$$

onde $m(t)=\begin{bmatrix} -\ddot{p}_0(t) \\ \dot{p}_0(t) \end{bmatrix}$ e $b=\int_{-\infty}^{+\infty}\|m\|^2\, dt$.

Podemos então demonstrar o seguinte teorema

Teorema 1. *A equação (10) tem solução única na vizinhança de* $\lambda=(\lambda_1,\lambda_2)=(0,0)$ *se e só se se verificar*

(13) $$\int_{-\infty}^{+\infty} \dot{p}_0(t)\big(\lambda_1 \dot{p}_0(t) + \lambda_2 \cos(t-\phi)\big)dt = 0$$

Demonstração: O método de Liapunov-Schmidt permite-nos transformar a equação inicial no seguinte sistema

(14) $$\begin{cases} EAh = EN(h,\lambda) \\ (I-E)Ah = (I-E)N(h,\lambda). \end{cases}$$

Escrevendo *h* como $h = y + z$ onde $y \in \tilde{N}(A)$ e $z \in \tilde{N}^{\perp}(A)$ a função de bifurcação é

(15) $$G(y,\phi,\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{p}_0(t)\big(\lambda_1 \dot{p}_0(t) + \lambda_2 \cos(t-\phi)\big)dt + O(\|y\|).$$

Definindo

$$\tilde{G}(\phi,\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{p}_0(t)\big(\lambda_1 \dot{p}_0(t) + \lambda_2 \cos(t-\phi)\big)dt,$$

$\tilde{G}(\phi,\lambda) = 0$ implica a existência de uma solução da equação (10). Desenvolvendo a equação anterior com auxílio de (3) obtemos a seguinte condição

$$-\sqrt{2}\lambda_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{sech}(t)\tanh(t)\cos(t-\phi)dt - 2\lambda_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{sech}^2(t)\tanh^2(t)dt = 0.$$

Integrando e simplificando tem-se $-\frac{4}{3}\lambda_1 + \sqrt{2}\pi\lambda_2 \operatorname{sech}(\frac{\pi}{2})\sin(\phi) = 0$. Assim, só existe solução para

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} > \frac{4\cosh(\frac{\pi}{2})}{3\sqrt{2}\pi}.$$

De facto como se verifica $\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \phi} \neq 0$ o teorema da função implícita garante a existência de um valor de ϕ que é solução da equação $G(y,\phi,\lambda) = 0$ qualquer que seja λ e *y* numa vizinhança da origem ■

Finalmente chegamos ao teorema que prova a existência de caos para a equação de Duffing

Teorema 2. *A condição* $\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \phi} \neq 0$ *implica a existência de um ponto homoclínico transverso.*

Demonstração: Segue do facto de se poder aproximar as variedades estável e instável da origem por

(16) $$\begin{bmatrix} x(t) \\ y(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_0(t+\phi) - a\ddot{p}_0(t) \\ \dot{p}_0(t+\phi) + a\dot{p}_0(t) \end{bmatrix} + O(\lambda^2)$$

com validade uniforme para a variedade instável para $t \in]-\infty, T]$ e para a estável com $t \in [T, +\infty[$ com *T* arbitrário. Assim é fácil de ver que para λ_1 e λ_2 suficientemente pequenos a intersecção é transversal e portanto não é quebrada (ou seja numa vizinhança suficientemente pequena existe uma e uma só intersecção) por termos de 2ª ordem. Tal implica a existência de um

(e consequentemente de uma infinidade contável) ponto homoclínico transverso. De facto se a intersecção não fosse transversal seria possível perturbar o campo vectorial de modo que a função de bifurcação correspondente não se anulasse não existindo ponto homoclínico ou de modo a que existissem vários zeros da função de bifurcação arbitrariamente próximos; por outro lado a condição $\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \phi} \neq 0$ implica que qualquer que seja a perturbação suficientemente pequena continue a existir uma e uma só solução da equação (10) o que contradiz a afirmação anterior ■

Com este último teorema demonstramos, por via analítica a existência de comportamento caótico para a equação de Duffing.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao prof. Carlos Rocha as sugestões e o cuidado com que analisou o manuscrito.

BIBLIOGRAFIA

1. **Chow**, S. e **Hale**, K. "Methods of Bifurcation Theory", Springer-Verlag 1982.
2. **Faro**, A. " Ordem e caos associados à equação de Duffing uma aproximação de natureza física", Memórias da Academia das Ciências de Lisboa, Tomo XXVIII 1987
3. **Greenspan**, B. e **Holmes**, P. "Non Linear Dynamics and Turbulence", Pitman Advanced Publishing Program 1983 (G.I. Barenblatt and G. Ioss eds.)
4. **Guckenheimer**, J. e **Holmes**, P. "Nonlinear Oscilations, Dynamical Systems, and Bifurcation of Vector Fields", Springer Verlag 1983.
5. **Melo** e **Palis** "Introdução aos sistemas dinâmicos", Projecto Euclides IMPA 1978.

CURSOS INFORMÁTICA

ÁREA DE CAD/CAM

Horário Pós-Laboral

INTRODUÇÃO AO CAD **INÍCIO:** Abr/Maio/Set **DURAÇÃO:** 120 H **LOCAL:** Guimarães, Porto, Leiria, Lisboa
AUTOCAD Versão 13

CURSO EM TÉC. DE ENGª. ASSISTIDA POR COMP. **INÍCIO:** 8 Maio **DURAÇÃO:** 96 H **LOCAL:** Porto
ANSYS PC

CURSO MULTIMÉDIA **INÍCIO:** 22 Maio **DURAÇÃO:** 90 H **LOCAL:** Porto e Lisboa
AUTHORWARE

DESENHO MODULAÇÃO E ANIMAÇÃO 3D **INÍCIO:** 22 Maio **DURAÇÃO:** 120 H **LOCAL:** Porto
3DSTUDIO Versão 4

CAD/CAM AVANÇADO **INÍCIO:** 11 Setembro **DURAÇÃO:** 160 H **LOCAL:** Porto
AUTOCAD Versão 13

CURSO MODULAR APLICATIVOS AUTODESK **INÍCIO:** 11 Setembro **DURAÇÃO:** 120 H **LOCAL:** Porto
ADE, AUTOVISION, AUTOSURF, DESIGNER

Caso pretenda obter informações mais detalhadas acerca de alguns destes cursos, preencha este destacável e envie-o paro o nosso apartado no Porto: **APARTADO 1145 - 4102 - PORTO CODEX** - Receberá em sua casa ou na sua empresa os respectivos folhetos.

NOME: _____

EMPRESA: _____

MORADA: _____

C. POST: _____ **TELEF.:** _____ **FAX:** _____

Coloque a sua morada particular ou da empresa conforme pretenda receber a resposta em casa ou na empresa. ***Ministramos formação personalizada a empresas.***

CENTRO DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL DE INFORMÁTICA - CESAI

PORTO: Rua Ciriaco Cardoso, 186 - 4150 PORTO Telef.: 610 16 76 Fax: 610 20 51 **DELEGAÇÃOES:** Aveiro, Coimbra, Guimarães, Leiria, Lisboa, Viseu

Somos Centro de Formação Autorizado das Seguintes Marcas:

APIE Software House — Autodesk Training Center — Microsoft SOLUTION PROVIDER — INFOLOGIA

LABELEC

Grupo EDP

QUALIDADE PORTUGUESA
PRESTÍGIO INTERNACIONAL

saio de tipo de uma luna de isoladores 400 kV.

Diagnóstico do estado de transformadores, através de análise cromatográfica dos gases dissolvidos no óleo.

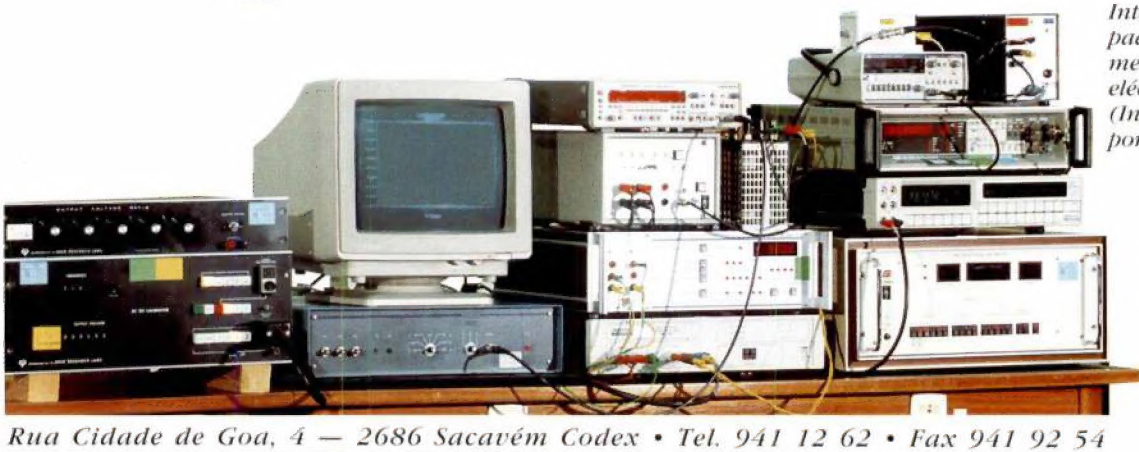
Desenvolvendo actividades técnico-científicas para o Grupo EDP e outras empresas, os Laboratórios LABELEC estão equipados para oferecer uma ampla variedade de serviços nos domínios da metrologia eléctrica, alta tensão, materiais isolantes, ensaios físicos e meio ambiente.

A utilização de tecnologias avançadas e uma credenciada equipa técnica conferem à LABELEC o prestígio que, de há muito, se lhe reconhece: numa rigorosa eficácia que abrange todos os campos; num "know-how" que ombreia com qualquer laboratório congénere europeu.

Consulte-nos.

LABELEC

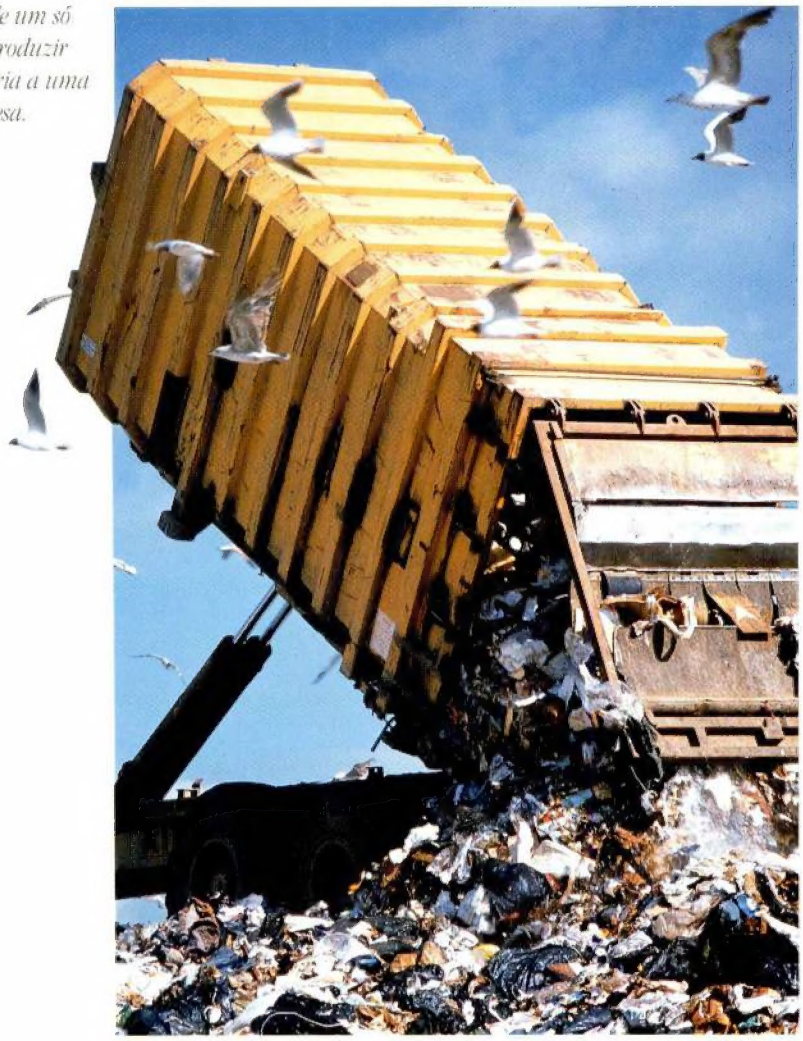
Estudos, Desenvolvimento e Actividades Laboratoriais, S.A.



Intercomparação dos padrões rastreados de medição de potência eléctrica da LABELEC (Incerteza de 50 partes por milhão).

Rua Cidade de Goa, 4 — 2686 Sacavém Codex • Tel. 941 12 62 • Fax 941 92 54

A incineração de lixo de um só aterro sanitário pode produzir a electricidade necessária a uma cidade média portuguesa.



Poder criar riqueza a partir do lixo. Para a ABB, isto já não é exclusivo do Rei Midas.

A principal vocação da ABB está na Produção de Energia. Mas, hoje, também é imprescindível destruir aquilo que ninguém quer: o lixo. Sem causar ainda mais danos ao Ambiente. A ABB soube transformar este problema numa oportunidade. Empregando a tecnologia correcta, é possível queimar lixo sem produzir gases nocivos. E ainda produzir quantidades apreciáveis de energia eléctrica.

Isto não é ficção científica. É parte do dia-a-dia da ABB, que conta com unidades já instaladas em 15 países.

Para o Rei Midas, transformar tudo o que tocava em ouro acabou por ser uma maldição. Para a ABB, é um talento precioso.

ABB Mague Energia e Ambiente, S.A.
2616 Alverca Codex
Telf: 958 20 40 Fax: 957 54 27

ABB

LARANJA MECÂNICA